

SÉRIE A, N° 1961

N° D'ORDRE : 2828

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Victor PLOUVIER

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude biochimique de quelques Rosacées.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

23 MAI 1941

Soutenues le

, devant la Commission d'examen.

MM. COMBES, *Président.*

PLANTEFOL

AUBEL

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1941

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Victor PLOUVIER

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude biochimique de quelques Rosacées.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le _____, devant la Commission d'examen.

MM. COMBES, *Président.*

PLANTEFOL	} <i>Examineurs.</i>
AUBEL	

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

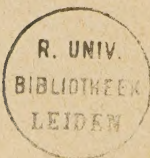
<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	Emile PICARD.	PORTIER.	DUBOSCQ.
	Léon BRILLOUIN.	MOLLIARD.	BOHN.
	PÉCHARD.	LAPICQUE.	RABAUD.
	FREUNDLER.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	Ch. FABRY.	J. PERRIN.
	DANGEARD.	Léon BERTRAND.	CARTAN.
	LESPIEAU.		

PROFESSEURS

Emile BOREL. . . T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
A. COTTON. . . T	Recherches physiques.	PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.
J. DRACH. . . . T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ. . T	Zoologie.	COMBES. T	Physiologie végétale.
M. GUICHARD. . . T	Analyse et mesures chimiques.	GARNIER T	Application de l'analyse à la géométrie.
Paul MONTEL. . . T	Théorie des fonctions.	PÉRES.	Mécanique théorique des fluides.
L. BLARINGHEM. . T	Botanique.	HACKSPILL . . . T	Chimie minérale.
G. JULIA. T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	TOUSSAINT . . .	Technique Aéronautique.
C. MAUGUIN. . . . T	Minéralogie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY T	Géométrie supérieure.	G. RIBAUD. . . . T	Hautes températures.
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT T	Physique théorique et Physique céleste.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS. . . . T	Enseignement de Physique.	CROZE	Recherches physiques.
A. DEBIERNE . . . T	Physique générale et Radioactivité.	DUPONT. T	Théories chimiques.
A. DUFOUR. . . . T	Physique (P. C. B.).	LANQUINE. . . . T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER. . . .	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND . T	Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER. . . T	Chimie biologique.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
Henri VILLAT. . . T	Mécanique des fluides et applications.	F. PERRIN. . . .	Théories physiques.
Ch. JACOB. T	Géologie.	VAVON	Chimie organique.
P. PASCAL. T	Chimie générale.	G. DARMOIS . .	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
M. FRÉCHET. . . . T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	CHATTON. T	Biologie maritime.
E. ESCLANGON. . . T	Astronomie.	AUBEL	Chimie biologique.
M ^{me} RAMANT-LUCAS. T	Chimie organique.	J. BOURCART. . .	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
FÖCH T	Mécanique expérimentale des fluides.	PLANTEFOL. . . .	Biologie végétale (P. C. B.).
PAUTHENIER. . . .	Physique (P. C. B.).	CABANNES	Enseignement de Physique.
De BROGLIE. . . . T	Théories physiques.	GRASSÉ. T	Biologie animale (P. C. B.). Evolution des êtres organisés.
CHRÉTIEN.	Optique appliquée.	PRÉVOST	Chimie (P. C. B.).
		BOULGAND. . . .	Mathématiques.
		CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBRCK.



A MES PARENTS

Témoignage de mon affection.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RAOUL COMBES

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux et reconnaissant.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE BIOCHIMIQUE DE QUELQUES ROSACÉES

INTRODUCTION

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les plantes à acide cyanhydrique. Je me contenterai de présenter ici dans un court résumé *historique* l'essentiel des connaissances actuelles sur la cyanogénèse. Un mémoire bibliographique plus détaillé sera publié dans un recueil périodique.

La *première partie* de ce travail traite les méthodes et techniques utilisées, avec les discussions et compléments qui s'y rattachent.

Une *seconde partie* groupe quelques propriétés chimiques des hétérosides à acide cyanhydrique dérivés de l'acide phénylglycolique.

Enfin, j'ai consigné dans une *troisième partie*, les résultats obtenus avec 84 plantes de la famille des ROSACÉES, examinées sommairement au point de vue cyanogénétique, glucidique et diastasique.

Ces recherches ont été faites de novembre 1932 à février 1941 au Laboratoire de Physique Végétale du Muséum.

Je ne saurais terminer cette introduction sans acquitter une lourde dette de reconnaissance envers M. J. RABATÉ, Sous-Directeur du Laboratoire, qui m'a initié aux méthodes de la Physique Végétale et dont les bons conseils ont orienté utilement mes travaux. Les techniques qu'il m'a suggérées ont toujours donné les résultats les plus satisfaisants et je

regrette vivement que la guerre l'ait éloigné de notre laboratoire.

Il m'est particulièrement agréable de témoigner à M^{me} SOSA-BOURDOUIL, Assistante, ainsi qu'à M. A. SOSA, mes plus sincères remerciements pour l'aide amicale qu'ils m'ont toujours apportée au cours de ces recherches.

J'exprime à M. le Professeur RAOUL COMBES, ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en me faisant l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

HISTORIQUE DE LA CYANOGENÈSE CHEZ LES PLANTES

I. — *Les plantes à acide cyanhydrique.*

L'acide cyanhydrique fut trouvé et reconnu pour la première fois en 1802 par BOHM [6] dans les graines de *Prunus amygdalus amara* (Amandes amères) et les feuilles de Laurier-cerise. Il fut ensuite signalé dans de nombreuses autres plantes et, à notre connaissance, il existe actuellement 630 espèces à HCN, réparties dans 249 genres, 65 familles.

La famille des **Rosacées** en renferme 115 espèces, 25 genres ; citons en particulier les *Amelanchier*, *Chænomelos*, *Cotoneaster*, *Crataegus*, *Cydonia*, *Photinia*, *Pirus*, *Prunus*, *Spiræa*, *Stranvæsia*.

Les **Graminées** viennent ensuite avec 98 espèces, 42 genres (*Andropogon* = *Sorghum*, *Aristida*, *Bambusa*, *Briza*, *Chloris*, *Cortaderia*, *Eleusine*, *Glyceria*, *Gynierium*, *Melica*, *Panicularia*, *Panicum*, *Poa*, *Schizostachyum*, *Stipa*).

Les **Légumineuses** en présentent 79 espèces, 17 genres (*Acacia*, *Dorycnium*, *Lotus*, *Ornithopus*, *Oxytropis*, *Phaseolus*, *Vicia*), les **Aracées** 44 espèces, 12 genres (*Alocasia*, *Anthurium*, *Arisarum*, *Arum*, *Cyrtosperma*, *Dracontium*, *Lasia*).

Notons ensuite les **Passiflorées** avec 34 espèces (*Ophio-caulon*, *Passiflora*, *Tacsonia*), les **Composées** avec 32 espèces (*Achillea*, *Anacyclus*, *Anthemis*, *Centaurea*, *Dimorphotheca*), les **Saxifragées** avec 26 espèces (*Astilbe*, *Hydrangea*, *Ribes*), les **Euphorbiacées** avec 20 espèces (*Andrachne*, *Bridelia*, *Hevea*, *Manihot*, *Phyllanthus*), les **Renonculacées** avec

19 espèces (*Aquilegia*, *Clematis*, *Isopyrum*, *Ranunculus*, *Thalictrum*), les Flacourtiées avec 15 espèces (*Gynocardia*, *Hydnocarpus*, *Pangium*, *Ryparosa*, *Taraktogenos*), les Lina-cées (*Linum*), Protéacées (*Macadamia*, *Zieria*), Sapinda-cées (*Alectryon*, *Heterodendron*), Papavéracées (*Escholtzia*, *Papaver*), Magnoliacées (*Drimys*, *Liriodendron*), Anacar-diacées (*Corynocarpus*), Calycanthacées (*Calycanthus*), Caprifoliacées (*Sambucus*), Convolvulacées (*Ipomœa*), Crucifères (*Lepidium*), Droséracées (*Drosera*), Juncacées (*Juncus*), Myoporinées (*Eremophila*), Myrtacées (*Euca-lyptus*), Cénotheracées (*Jussieu*), Olacacées (*Ximenia*), Platanacées (*Platanus*), Sapotacées (*Lucuma*), Scheuchze-riacées (*Triglochin*), Scrofulariacées (*Linaria*) etc..., avec quelques espèces dans chaque famille.

Les Cryptogames présentent également des plantes à HCN : parmi les Fougères, citons les Polypodiacées avec 16 espèces (*Athyrium*, *Cystopteris*) et parmi les Champi-gnons, les Agaricacées avec 10 espèces (*Agaricus*, *Clitocybe*, *Hygrophorus*).

Les quantités de HCN trouvées dans les plantes sont fort variables : si quelques espèces sont très riches en HCN (*Prunus laurocerasus*, *Phaseolus lunatus*), beaucoup d'autres en renferment très peu et parfois seulement à certaines périodes de leur végétation.

La répartition de l'acide cyanhydrique suivant les genres, espèces et variétés ou dans les organes d'une même plante est très irrégulière ; nous constatons seulement que les parties vertes et jeunes (tiges et feuilles) sont souvent plus riches que les parties dépourvues de chlorophylle et que la teneur diminue au cours de la croissance. Toutefois, aucune règle absolue ne peut être énoncée.

L'acide cyanhydrique se présente presque toujours sous forme hétérosidique, mais certains auteurs pensent à la possibilité de HCN libre, notamment dans les organes jeunes (*Prunus laurocerasus* : LEPAGE [65], BOUCHAR-DAT [8], ROSENTHALER [82]. Dans quelques cas, il appar-tiendrait à une molécule non hétérosidique (graines de *Schleichera trijuga* Willd : ROSENTHALER [83]).

Les hétérosides cyanogénétiques sont toujours accompagnés dans les plantes par les diastases capables de les hydrolyser : celles-ci ne sont pas toutes identiques ; la lotase des *Lotus*, par exemple, diffère de l'émulsine (DUNSTAN et HENRY) [29]. La quantité de diastase est sans rapport avec la teneur en hétéroside ; elle est souvent en excès. Des plantes dépourvues d'hétérosides peuvent être très riches en diastases. L'émulsine par exemple, a été rencontrée dans les familles les plus diverses : Ombellifères, Labiées, Solanées (ROSENTHALER) [81], Orchidées (GUIGNARD) [46], Champignons (BOURQUELOT) [11].

Hétérosides et diastases sont toujours dans des cellules différentes et l'étude précise de leur localisation est presque impossible (LUTZ) [67]. Tout agent susceptible de provoquer le mélange des constituants cellulaires produit une hydrolyse de l'hétéroside, révélée par un dégagement de HCN : il en est ainsi de la contusion, du gel, du séjour dans des vapeurs plasmolysantes.

Parmi les espèces à HCN se trouvent des plantes importantes par leurs applications. Les unes sont alimentaires (*Prunus*, *Vicia*) ou sont susceptibles d'être confondues avec des plantes alimentaires (*Phaseolus lunatus*). D'autres sont fourragères (*Holcus*, *Sorghum*, *Trifolium*), industrielles (*Linum usitatissimum*, *Manihot utilissima*) ou médicinales (*Prunus laurocerasus*). Elles peuvent donc provoquer des empoisonnements (*Phaseolus*, *Manihot*). Certaines plantes à HCN des prairies seraient responsables de la mortalité du bétail.

Après ingestion d'une telle matière alimentaire, l'acide cyanhydrique se développe lentement dans l'intestin par hydrolyse de l'hétéroside sous l'influence des diastases de la plante (GUIGNARD) [48] et du contenu intestinal (MORIGGIA et OSSI) [68]. Or, l'acide cyanhydrique est un poison protoplasmique qui inhibe la respiration cellulaire.

Les expériences de TREUB [94] sur le *Pangium edule* Reinw, font considérer HCN comme le premier terme de la synthèse des matières protéiques. Il les précède en effet dans les cellules dites spéciales ; il est transporté le long des élé-

ments libériens vers tous les endroits où les substances azotées sont indispensables ; il est utilisé dans les feuilles. Sa formation nécessite la présence d'hydrates de carbone (fournis par la photosynthèse) et de nitrates (absorbés par les racines).

Bien que des expériences effectuées sur d'autres plantes confirment l'hypothèse de TREUB, certains auteurs considèrent l'acide cyanhydrique comme un sous-produit de la synthèse protéique, comme une substance de « réserve » ou même d'excrétion (FOSSE) [41]. On lui a parfois attribué, à cause de sa toxicité, un rôle de défense des végétaux contre les animaux phytophages.

II. — *Les hétérosides cyanogénétiques.*

Amygdalosite (= amygdaline). $C_{20}H_{27}NO^{11}$. — Découvert dans les graines de *Prunus amygdalus* Stokes var. *amara*, par ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD en 1830 [78].

A été extrait d'un grand nombre de graines de Rosacées : *Prunus armeniaca* L. (PROCTER, 1838) [72] ; *Cydonia japonica* Pers. ; *C. vulgaris* Pers. (STOCKMANN, 1848) [93] ; *Persica vulgaris* D. C. ; *Pirus aria* Ehrh ; *P. aucuparia* Gärtn ; *P. Malus* L ; *Prunus avium* L ; *P. cerasus* L ; *P. domestica* L. ; *P. laurocerasus* L. ; *P. Mahaleb* L. ; *P. nana* Stokes ; *P. padus* L. ; *P. spinosa* L. (WICKE, 1851) [96] ; (LEHMANN, 1874-1885) [64] ; *Eriobotrya japonica* Lindl. (HÉRISSEY, 1906) [53] ; *Prunus occidentalis* Sw. ; *P. sphærocarpa* Sw. (ROSENTHALER, 1912) [80] ; *Prunus virginiana* (ROSENTHALER, 1922) [85] ; *Prunus myrobalana* Loisel (ROSENTHALER, 1928) [88].

Les auteurs anciens croyaient à la présence d'amygdalosite dans toutes les plantes à HCN.

Par hydrolyse, l'amygdalosite donne 2 mol. de glucose, une mol. de benzaldéhyde et une mol. de HCN ; on peut observer, dans certains cas, la formation de substances intermédiaires : amygdonitrileglucoside (FISCHER) [40] ; d-nitrilephénylglycolique (CALDWELL et COURTAULD) [21] ; gentiobiose (ZEMPLEN) [98].

Isoamygdaloside (= isoamygdaline). $C^{20}H^{27}NO^{11}$. — Obtenu par DAKIN en 1904 par action d'une solution diluée d'alcali sur l'amygdaloside [27].

N'a pas été trouvé dans les plantes.

d-Amygdaloside (= d-amygdaline). — Obtenu par KRIEBLE en 1912 par action prolongée des alcalis dilués sur l'amygdaloside [63]. Substance mal connue.

Amygdonitrileglucoside (= prunasine). $C^{14}H^{17}NO^6$. — Découvert en 1895 par FISCHER [40], par action de la levure de brasserie sur l'amygdaloside.

Il avait été extrait à l'état amorphe des feuilles de *Prunus laurocerasus* : LIEBIG et WÆHLER, 1837 [66], LEHMANN, 1874 [64], de *Persica vulgaris* (WINCKLER, 1839) [97], de *Cotoneaster vulgaris* (BOUGAREL, 1877) [9], etc., et désigné sous le nom « d'amygdaline amorphe ou laurocérasine ».

A été retiré à l'état pur et cristallisé du *Prunus padus* L. par HÉRISSEY en 1907 [55], du *Prunus serotina* Ehrh. (POWER et MOORE, 1909) (71), du *Photinia serrulata* Lindl. (HÉRISSEY, 1912) [56], du *Prunus macrophylla* Sieb. et Zucc. (KARYONE et MATSUSHIMA, 1925) [61], du *Prunus spinosa* L. et rameaux de *P. laurocerasus* L. (CHARAUX, 1926) [23], de l'*Eremophila maculata* (Myoporinée) (FINNEMORE et COX, 1930) [37], du *Persica vulgaris* D. C. (RABATÉ, 1933) [73], de l'*Eucalyptus corynocalyx* (FINNEMORE, REICHARD et LARGE, 1936) [38].

Par hydrolyse, l'amygdonitrileglucoside donne une mol. de glucose, une mol. de benzaldéhyde et une mol. de HCN. Il correspond à l'acide phénylglycolique gauche.

Prulaurasoside (= prulaurasine). $C^{14}H^{17}NO^6$.

Extrait des feuilles de *Prunus laurocerasus* L. en 1905 et du *Cotoneaster microphylla* Wall. en 1906 par HÉRISSEY [51 et 54].

Il a été obtenu par action fermentaire sur l'isoamygdalosite (HÉRISSEY) [55], par l'action de la baryte sur l'amygdonitrileglucoside (CALDWELL et COURTAULD) [21] ou sur

le sambunigroside (BOURQUELOT et HÉRISSEY) [16]. Il correspond à l'acide phénylglycolique racémique.

Sambunigroside (= sambunigrine). $C^{14}H^{17}NO^6$.

Extrait des feuilles de *Sambucus nigra* L. en 1905 par BOURQUELOT et DANJOU [14], de l'*Acacia glaucescens* et *A. Cheelii* Bl. (FINNEMORE et COX, 1930) [36], du *Ximenia americana* L. (Olacacée) (FINNEMORE et COOPER, 1938) [35].

Il correspond à l'acide phénylglycolique droit.

Vicianoside (= vicianine). $C^{19}H^{25}NO^{10}$. — Découvert dans les graines de *Vicia angustifolia* Roth. en 1906 par M. G. BERTRAND [1]; il existe également dans d'autres *Vicia*.

Son hydrolyse fournit une molécule de vicianose (sucre réducteur dédoublable en d-glucose et l-arabinose), une mol. de benzaldéhyde et une mol. de HCN (BERTRAND et WEISWEILLER) [5].

Le vicianoside est proche de l'amygdalosite.

Dhurroside (= dhurrine). $C^{14}H^{17}NO^7$. — Trouvé dans les graines de *Sorghum vulgare* Pers. en 1902 par DUNSTAN et HENRY [30].

Son hydrolyse fournit une mol. de glucose, une mol. de parahydroxybenzaldéhyde et une mol. de HCN. Il est proche de l'amygdonitrileglucoside.

Phyllanthoside (= phyllanthine). $C^{14}H^{17}NO^7$. — Isolé du *Phyllanthus gastroemii* (Euphorbiacée) en 1936 par FINNEMORE, REICHARD et LARGE [39].

Il donne, par hydrolyse, les mêmes produits que le dhurroside. Il y a entre ces 2 hétérosides, au moins isomérisie et peut-être identité.

Ziérioside (= ziérine). $C^{14}H^{17}NO^7$. — Isolé du *Zieria laevigata* Sm. (Protéacée) en 1936 par FINNEMORE et COOPER [34].

Son hydrolyse fournit une mol. de glucose, une mol. de méthahydroxybenzaldéhyde et une mol. de HCN. Le zierioside est donc très proche des hétérosides précédents.

Linamaroside (= linamarine = phaséolunatine). $C^{10}H^{17}NO^6$. — Découvert dans le *Linum usitatissimum* L. en 1891 par JORISSEN et HAIRS [60].

Extrait également des graines de *Phaseolus lunatus* en 1903 (DUNSTAN et HENRY) [31], du *Manihot Aipi* Pohl. et *M. utilissima* Pohl. (Euphorbiacées) (DUNSTAN, HENRY et AULD. 1906) [32], de l'*Hevea brasiliensis* Müll. Arg. (GORTER, 1912) [43], du *Dimorphotheca Ecklonis* D. C. (Composée) (ROSENTHALER, 1922) [84], du *Lotus australis* (FINNEMORE et COOPER, 1938) [35].

Il existe peut-être aussi dans le *Thalictrum aquilegifolium* (VAN ITALLIE) et autres plantes où l'hydrolyse libère simultanément de l'acétone et de l'acide cyanhydrique.

Par hydrolyse, le linamaroside fournit une mol. de glucose, une mol. d'acétone et une mol. de HCN.

Gynocardoside (= gynocardine). $C^{13}H^{19}NO^9$.

Découvert dans les graines de *Gynocardia odorata* R. Br. (Flacourtiée) en 1905 par POWER et LEES [70].

Son hydrolyse fournit une mol. de glucose, une mol. de dicétone $C^6H^8O^4$ et une mol. de HCN.

Lotusoside (= lotusine). $C^{28}H^{31}NO^{16}$. — Découvert dans les feuilles de *Lotus arabicus* L. en 1900 par DUNSTAN et HENRY [29].

Son hydrolyse fournit une molécule de dextrose ($C^{12}H^{22}O^{11}$), une mol. de lotoflavine $C^{15}H^{10}O^6$ (substance jaune isomère de la lutéoline de *Reseda luteola*), et une mol. de HCN.

Lotusaustraloside (= lotusaustraline). — Isolé du *Lotus australis* Andr. et du *Trifolium repens*, L. en 1938 par FINNEMORE et COOPER [35].

C'est le glucoside de la cyanhydrine de la méthyléthylcétone.

Acacipétaloside (= **acacipétaline**). $C^{11}H^{17}NO^6$. — Isolé des feuilles d'*Acacia lasiopetala* Oliver en 1935 par STEYN et RIMINGTON [92], et d'*A. stolonifera* Burch. (RIMINGTON, 1935) [77].

Son hydrolyse fournit une mol. de glucose, une mol. d'acide isobutyrique et une mol. de HCN.

Corynocarposide (= **corynocarpine**). — Extrait des graines de *Corynocarpus laevigata* Forst (Anacardiacee) en 1903 par EASTERFIELD et ASTON [33].

Constitution chimique mal connue.

Des espèces voisines renferment souvent des hétérosides identiques ou similaires (Rosacées). La famille des Légumineuses, hétérogène par l'anatomie de ses espèces ne l'est pas moins par la nature de ses hétérosides cyanogénétiques (vicianoside, linamaroside, lotusoside et lotusautraloside, sambunigroside et acacipétaloside).

Un même hétéroside peut se rencontrer dans des plantes très différentes et il semble difficile d'établir une correspondance entre la classification systématique et la nature chimique des principes cyanogénétiques.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES GÉNÉRALES

Choix des Plantes. — Beaucoup de plantes à acide cyanhydrique sont introuvables en France ; d'autres en renferment une quantité si minime que leur étude est impossible par les méthodes dont nous disposons. C'est pourquoi nous avons choisi les Rosacées, qui ont l'avantage d'être assez faciles à trouver dans la région parisienne et de fournir une quantité d'acide cyanhydrique accessible aux recherches d'ordre chimique.

Si la famille des Rosacées a été la première à attirer l'attention des auteurs, si elle a déjà donné lieu à de multiples travaux, son étude cyanogénétique est loin d'être terminée et nous avons trouvé une telle quantité de questions à résoudre que nous avons dû nous borner à en effleurer seulement quelques-unes.

Nous avons limité notre travail aux *Prunées* et *Pomacées*, riches en arbres fruitiers et plantes ornementales, laissant de côté les Rosées et Spirées dont l'importance cyanogénétique est moindre.

Récolte. — La plupart des échantillons nous ont été fournis par l'Ecole d'Horticulture de Saint-Mandé. Son directeur, M. DUVERNAY nous a autorisé à prélever dans sa collection de nombreux spécimens de *Prunus*, *Cydonia*, *Amelanchier*, *Cotoneaster*. En 1936, quand l'établissement de Saint-Mandé fut transféré à la Faisanderie, près de Joinville-le-Pont, nous avons continué nos récoltes dans les ter-

rains abandonnés de l'ancienne école. Les arbustes ont pu croître librement, sans crainte du sécateur et nous ont permis d'obtenir dans certains cas les quantités importantes de rameaux et de feuilles indispensables aux extractions d'hétérosides. Que M. DUVERNAY veuille bien trouver ici l'expression de notre vive reconnaissance.

Nous remercions également M. A. GUILLAUMIN, Professeur au Muséum, grâce à qui nous avons complété nos récoltes, tant au Jardin des Plantes de Paris qu'à l'Arboretum de Jussieu, à Versailles. Le Jardin des Plantes nous a fourni les *Pyro-Cydonia*, *Cratægo-Mespilus*, *Raphiolepis*, *Stranvæsia* et plusieurs *Prunus* et *Cotoneaster* : M. GUINET nous a aimablement permis d'effectuer les prélèvements nécessaires et ses renseignements éclairés ont facilité notre tâche. Situé dans le parc de Versailles, à la porte de Bailly, l'arboretum de Jussieu présente une collection intéressante de Rosacées dans laquelle nous avons trouvé le *Nuttallia*, le *Plagiospermum*, plusieurs *Cydonia*, *Cratægus* et *Cotoneaster*. Nous adressons à M. MAZUIR, Jardinier-chef, toute notre gratitude pour les nombreux renseignements qu'il nous a donnés à chacune de nos visites.

Notre reconnaissance n'oublie pas M. MEUNISSIER des Etablissements Vilmorin à Verrières-le-Buisson qui nous a procuré plusieurs échantillons (*Prunus brigantiaca*, *Heteromeles*), M. OBATON, de la Station Marcellin-Berthelot à Bellevue (S.-et-O.) où nous avons trouvé le *Mespilus germanica*, M. VAUTRAIN, Directeur du Fleuriste Municipal à la Porte d'Auteuil, qui nous a fourni notamment les fruits de *Stranvæsia*.

Le matériel d'étude a été prélevé, autant que possible, sur des arbustes vigoureux, pour éviter les erreurs dues aux conditions anormales de végétation. Nous avons évité les récoltes par temps très chaud et sec ou par temps de pluie car les organes desséchés ou mouillés sont trop éloignés de leur poids normal et il est difficile de rapporter les résultats à 100 gr. de plante fraîche.

Nous avons indiqué, pour chaque organe, les lieux et

dates des récoltes, et souvent les dimensions et poids moyen des feuilles ou fruits étudiés. Ces renseignements ont une importance capitale puisque la teneur en acide cyanhydrique est éminemment variable avec l'âge des organes.

L'étude de plusieurs espèces est très incomplète ; certains échantillons, petits et rares n'ont pas permis d'effectuer des prélèvements suffisants ; les floraisons et fructifications ont été parfois peu abondantes ou nulles. Les fortes gelées de décembre 1938 et janvier 1940 ont détruit des espèces fragiles dont l'étude était inachevée.

Nous avons rarement examiné les racines, dans le seul souci de ne pas détériorer les arbres. Cependant, dans le cas d'échantillons jeunes et nombreux, nous en avons sacrifié quelques-uns pour une analyse sommaire.

Les grosses racines et gros rameaux sont préalablement écorcés au couteau car seule, l'écorce renferme des sucres et hétérosides ; le bois constitue un volume et un poids inutiles. En général, nous séparons les feuilles des rameaux car les compositions glucidiques de ces deux organes peuvent être différentes et nécessitent des examens séparés. De même, les graines sont retirées des fruits et traitées à part chaque fois que leur grosseur est suffisante pour permettre cette opération souvent fastidieuse.

Les organes cueillis sont immédiatement rapportés au laboratoire, pesés et *stabilisés*. Cette opération essentielle est donc faite, sur le matériel frais, au plus tard 3 heures après la récolte.

TRAITEMENT DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

Les racines et rameaux sont coupés en fragments de 1 à 2 cm. de longueur. Les feuilles et fleurs sont laissées telles quelles, ainsi que les fruits s'ils sont de petites dimensions ; sinon, ils sont coupés en tranches (coings, nèfles). De même, les grosses graines sont concassées (Laurier-cerise) pour permettre la pénétration du liquide bouillant qui les stabilisera.

Les organes ainsi préparés sont projetés dans 5 fois leur

poids d'alcool à 80° bouillant. L'opération se fait dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, pour les petites quantités (jusqu'à 600 gr. de rameaux ou 400 gr. de feuilles) ou dans l'appareil de BOURQUELOT ET HÉRISSEY pour les quantités plus importantes. L'ébullition est maintenue pendant 20 minutes, puis la colature est décantée. Ce premier traitement est surtout destiné à la stabilisation de la plante.

S'il s'agit de feuilles ou de fleurs, c'est-à-dire de tissus qui se laissent facilement épuiser par le solvant, il suffit de remplacer l'alcool décanté par une quantité suffisante de nouvel alcool pour les recouvrir ; 20 minutes d'ébullition complèteront l'épuisement. S'il s'agit d'organes compacts, rameaux et surtout fruits, il est nécessaire, avant ce 2^e traitement, de les broyer au hachoir universel ou au mortier. La seconde colature obtenue est décantée et le marc est exprimé pour en extraire le liquide qu'il retient, dans le cas de feuilles, fleurs ou fruits. Pour les petites quantités, cette expression peut se faire à la main ou mieux, à l'aide d'un filtre Buchner sur lequel on comprime la masse avec le pied d'une éprouvette. Pour les quantités plus importantes, il faut utiliser une presse à vis.

La technique précédente a un double but : la *stabilisation* et l'*épuisement* du matériel d'étude : elle doit faire passer en solution dans l'alcool la totalité des principes glucidiques solubles de la plante sans qu'ils soient modifiés par action diastasique ou chimique.

Stabilisation.

Elle constitue dans certains cas l'une des plus grandes difficultés rencontrées au cours de nos recherches.

Projetons des feuilles de Laurier-cerise cueillies au début de l'été dans un ballon contenant de l'alcool à 80° bouillant. Nous percevrons aussitôt l'odeur d'acide cyanhydrique. Si le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant empêchant la distillation des substances volatiles, la colature obtenue présentera une odeur forte d'acide cyanhydrique.

Il faut en déduire, soit que celui-ci existait à l'état libre dans la plante, soit qu'il a été mis en liberté par une hydrolyse acide ou diastasique au moment de la stabilisation.

A notre connaissance, la présence d'acide cyanhydrique libre n'a été prouvée par aucun auteur. L'absence de dégagement de HCN par la plante vivante ou par celle qui sèche renforce notre opinion que l'acide cyanhydrique libre n'existe pas dans les plantes.

Si les feuilles de Laurier-cerise, par exemple, en renferment à l'état libre et à l'état hétérosidique, de légères variations dans les conditions expérimentales de la stabilisation ne devraient pas modifier les résultats des dosages. Ils seraient identiques en stabilisant la plante par l'eau ou par l'alcool, en la projetant vivement dans le liquide ou en la laissant préalablement séjourner quelques instants dans le col du ballon. Or, il n'en est rien : 25 gr. de jeunes pousses de Laurier-cerise cueillies en avril et contenant 0 gr. 254 de HCN pour cent sont projetées dans l'eau bouillante : la solution aqueuse obtenue n'en contient plus que 0.175. Le même essai fait dans l'alcool bouillant donne 0.171 ; dans l'eau à la température de 90° nous n'en retrouvons que 0.129 et dans l'alcool à $t = 70^\circ$, 0.143. Il y a donc une hydrolyse de l'hétéroside cyanogénétique dont l'importance dépend des conditions expérimentales.

Il est difficile de recueillir et de doser directement l'acide cyanhydrique libéré au cours de la stabilisation. En adaptant au ballon un réfrigérant descendant immédiatement après la projection de la plante, on n'est pas certain qu'une partie de l'HCN ne se soit pas déjà volatilisée. Nous avons fait quelques essais de ce genre avec des ballons à long col dont la partie supérieure est refroidie par un linge mouillé ou un courant d'eau. Il est plus sûr de procéder par différence en dosant l'HCN total et l'HCN resté sous forme hétérosidique. Les 2 méthodes devraient donner des résultats concordants ; or nous avons souvent constaté que la somme de l'HCN volatilisé et de l'HCN hétérosidique était inférieure à l'HCN total.

Si l'acide cyanhydrique libéré provient d'une hydrolyse

partielle de l'hétéroside, il doit être accompagné par les autres substances formées simultanément, à savoir glucose et aldéhyde benzoïque.

La formation de glucose n'est pas vérifiable car celui-ci s'ajoute au sucre réducteur que renfermait déjà la plante et que nous ne pouvons pas doser puisque tout dosage nécessite une stabilisation préalable. Nous avons seulement remarqué que pour un même matériel d'étude, les stabilisations qui libèrent le plus d'acide cyanhydrique donnent aussi les colatures les plus riches en sucre réducteur initial (feuilles de *Cydonia vulgaris*).

La formation d'aldéhyde benzoïque est vérifiée par l'addition d'acétate de phénylhydrazine au distillat qui le contient : il se forme un précipité blanc de phénylhydrazone. Cette réaction a été positive dans tous les cas examinés.

De plus, l'acide cyanhydrique et l'aldéhyde benzoïque doivent être libérés en proportions équimoléculaires. En effet, des jeunes feuilles d'*Amygdalus nana* cueillies à la fin d'avril sont projetées dans l'eau bouillante ; le col du ballon est aussitôt muni d'un réfrigérant descendant qui permet de recueillir pour 100 gr. de feuilles, 0.035 de HCN et 0.137 de C^6H^5CHO . Rapport C^6H^5CHO/HCN : 3.91 (théorique 3.92). Il est plus facile d'effectuer cette expérience en mettant la plante dans l'eau froide qui est aussitôt chauffée et distillée comme pour le dosage direct de l'HCN (voir p. 41) ; l'hétéroside cyanogénétique subit dans ce cas une hydrolyse plus importante mais la présence d'acide cyanhydrique supplémentaire sera décelée par un rapport C^6H^5CHO/HCN inférieur à 3.92.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Feuilles de *Persica Davidiana* (mai) :

$HCN = 0.078$; $C^6H^5CHO = 0.247$; $C^6H^5CHO/HCN = 3.16$.

Feuilles de *Prunus laurocerasus* (mai) :

$HCN = 0.168$; $C^6H^5CHO = 0.666$; $C^6H^5CHO/HCN = 3.96$.

Feuilles de *Cotoneaster salicifolia* (mai) :

HCN = 0.052 ; C^6H^5CHO = 0.110 ; C^6H^5CHO/HCN = 2.11.

Rameaux et feuilles de *C. microphylla* (octobre) :

HCN = 0.034 ; C^6H^5CHO = 0.136 ; C^6H^5CHO/HCN = 4.00.

Feuilles de *Stranvæsia Davidiana* (octobre) :

HCN = 0.058 ; C^6H^5CHO = 0.227 ; C^6H^5CHO/HCN = 3.91.

Ainsi, dans le *Prunus laurocerasus*, le *Cotoneaster microphylla* et le *Stranvæsia Davidiana*, la totalité de l'acide cyanhydrique est sous forme hétérosidique. L'excès de HCN constaté dans le *Persica Davidiana* et le *Cotoneaster salicifolia* ne prouve pas que celui-ci existait à l'état libre dans la plante. L'aldéhyde benzoïque qui lui correspond a pu disparaître, dès sa libération, par réaction chimique ou diastasique, au moment du chauffage. Une telle réaction est vraisemblable puisque des organes immergés dans l'eau froide pendant quelques jours voient leur aldéhyde benzoïque diminuer ou disparaître (feuilles de *Persica Davidiana*).

Beaucoup d'auteurs attribuaient la cause de cette hydrolyse à l'acidité des colatures. Le suc cellulaire est acide ; l'alcool où la plante est stabilisée a un pH voisin de 4 à 5. C'est pourquoi il était d'usage de neutraliser cette acidité par addition de carbonate de calcium. Si nous projetons 25 gr. de jeunes pousses de Laurier-cerise dans 15 fois leur poids d'eau bouillante additionnée de 0,3 % de CO^3Ca , la stabilisation libère encore 0.033 de HCN. Si au contraire, l'eau bouillante contient XX gouttes d'acide sulfurique, la perte d'acide cyanhydrique est sensiblement la même : 0.027. La même expérience faite avec des solutions-tampous de pH 5, 6 et 7 [28] a donné des résultats pratiquement semblables dans les 3 cas.

A 500 cm³ de colature stabilisée correspondant à 50 gr. de feuilles de Laurier-cerise, nous pouvons ajouter 4 cm³ d'acide sulfurique sans provoquer la moindre formation

d'HCN après 1 heure d'ébullition : or le liquide est nettement acide au tournesol. Après neutralisation, l'émulsine permet de retrouver la totalité de l'acide cyanhydrique. De même, la projection d'une plante dans un liquide bouillant acide ne libère pas de HCN si la stabilisation normale de cette plante en milieu neutre se fait sans hydrolyse (fruits de *Cotoneaster salicifolia*).

L'hydrolyse observée au cours de la stabilisation est donc d'origine diastasique : les diastases ne sont pas immédiatement détruites par le liquide bouillant ; selon leur activité et leur localisation, elles provoquent un dédoublement plus ou moins important de l'hétéroside cyanogénétique. En projetant de la poudre d'amandes douces (riche en émulsine) dans une colature bouillante stabilisée renfermant de l'amygdonitrileglucoside, nous constatons la formation d'acide cyanhydrique. Par contre, avec une colature renfermant de l'amygdaloside, la libération d'HCN n'a pas été mise en évidence : ce diglucoside est plus difficile à hydrolyser. Les résultats de ces expériences sont d'ailleurs variables avec le mode opératoire et la qualité des amandes.

Il est donc inexact de penser que les réactions diastasiques sont lentes. Elles sont déjà rapides, quand le chimiste les effectue, *in vitro*, dans des conditions qui sûrement sont loin de leur être favorables. Elles le sont davantage encore dans leur milieu d'élection qui est la cellule vivante. Une hydrolyse importante au moment où celle-ci est détruite n'a donc rien d'in vraisemblable.

Nous avons dosé l'acide cyanhydrique libéré par une même plante dans des liquides stabilisateurs différents. Avec 25 gr. de feuilles de Laurier-cerise (mai) renfermant 0.170 d'HCN pour cent, projetées dans 250 cm³ de liquide, les résultats sont les suivants :

Dans l'acétone bouillant (56°) :	0.064 ;	dans sa vapeur :	0.120
dans l'alcool à 95° bouillant (80°) :	0.034 ;	—	0.048
dans l'eau bouillante (100°) :	0.016 ;	—	0.028
dans le toluène bouillant (110°) :	0.052		

L'hydrolyse est donc d'autant plus faible que la température est plus élevée, sauf pour le toluène. Mais dans ce dernier cas, les feuilles sont brutalement déshydratées : la sortie immédiate des constituants cellulaires explique l'augmentation de l'hydrolyse.

La perte d'acide cyanhydrique est plus grande dans la vapeur que dans le liquide correspondant : la vapeur se condense en effet à la surface des feuilles lors de leur chauffage et la température s'abaisse (ces stabilisations dans les vapeurs ont été faites en assurant la séparation de la plante et du liquide par des copeaux).

Les diastases ne sont pas toujours totalement détruites par 20 minutes d'ébullition dans l'alcool à 80°. Si la colature obtenue est privée d'acide cyanhydrique par une distillation, elle pourra en fournir de nouveau après quelque temps d'abandon. Ce fait, surtout remarqué pour des petits rameaux de *Prunus laurocerasus* et de *Photinia serrulata*, s'explique aussi par une pénétration insuffisante du liquide stabilisateur jusqu'aux parties profondes du liber. Toutefois, 20 minutes d'ébullition dans l'eau détruisent mieux les diastases. Des faits analogues avaient déjà été observés (RAVENNA et BOSINELLI, RAVENNA et TONEGUTTI) [75-76].

Pour le Laurier-cerise, la perte d'acide cyanhydrique à la stabilisation varie avec les organes et avec la saison. Très élevée pour les jeunes rameaux et feuilles au printemps, elle est presque nulle pour les fleurs et les fruits ou les feuilles en hiver.

Des phénomènes semblables ont été observés pour d'autres plantes à HCN mais à des degrés très divers : des feuilles de *Nuttallia cerasiformis* (avril) contenant 0.015 de HCN en ont perdu 0.007 par projection dans l'eau bouillante ; des fleurs de *Cotoneaster bacillaris* qui en contenaient 0.020 en ont perdu 0.005 ; des fleurs de *C. salicifolia* à 0.065 en ont libéré 0.018. D'autres exemples seront donnés dans l'étude particulière de chaque espèce. La plupart des fruits ou graines sont stabilisables dans l'eau ou dans l'alcool sans perte d'acide cyanhydrique (fruits de *Cotoneaster* et *Stranvæsia*, graines de Prunées et Pomacées). Le tourteau d'amandes

amères est stabilisé presque sans perte dans l'alcool bouillant mais non dans l'acétone ; d'ailleurs, l'acétone bouillant ne détruit pas les diastases et l'hydrolyse se poursuit lentement après l'opération.

L'activité toute particulière des diastases au printemps, vérifiée par d'autres méthodes (voir p. 49), dans des tissus tendres et non lignifiés explique la puissance et la facilité d'hydrolyse. Au contraire, dans les tissus âgés, dans les fruits et les graines, les diastases sont souvent moins actives : les parois lignifiées ou les substances dites de réserve forment entre la diastase et l'hétéroside, une barrière plus difficile à franchir.

L'hydrolyse des hétérosides cyanogénétiques par la stabilisation est aisément constatable parce que l'acide cyanhydrique formé est facile à reconnaître et à doser. Des faits semblables peuvent se produire pour d'autres hétérosides et sucres et passer inaperçus si les produits de dédoublement n'ont pas de propriétés caractéristiques. Les variations du sucre réducteur initial avec les conditions de la stabilisation dans certaines plantes confirment nettement cette hypothèse.

Nous avons recherché si le saccharose peut subir une hydrolyse partielle dans les mêmes conditions. Deux lots identiques de jeunes rameaux de *Cotoneaster glabrata* (décembre) sont traités, l'un par l'eau froide qui est ensuite chauffée et distillée, l'autre par l'eau bouillante. Les liqueurs obtenues ont donné, par action de l'invertine, des quantités de sucre réducteur sensiblement égales (0.72 et 0.74) : la différence des traitements n'a provoqué aucune différence d'hydrolyse. Les fleurs de *Cotoneaster salicifolia*, pourtant riches en invertine, ont donné des résultats semblables.

5 gr. d'invertine projetés dans 40 cm³ de solution alcoolique ou aqueuse bouillante de saccharose à 5 % n'ont eu aucune action sur son pouvoir rotatoire ; la même expérience faite en ajoutant l'invertine à la solution froide qui est ensuite portée à l'ébullition n'a provoqué qu'une déviation polarimétrique de 22' sur 6°5'.

Le saccharose ne subit donc pratiquement aucune hydrolyse au cours de la stabilisation.

Ainsi, la stabilisation des plantes par projection dans un liquide bouillant ne supprime pas immédiatement toute activité diastasique et provoque une hydrolyse des principes glucidiques. Celle-ci est particulièrement importante pour l'amygdonitrileglucoside, facile à dédoubler, dans le cas de tissus jeunes où des diastases très actives parviennent aussitôt à son contact.

Epuisement.

200 gr. de feuilles de Laurier-cerise (octobre) subissent un 1^{er} traitement de 20 minutes à l'alcool à 80° bouillant. Des prélèvements de la colature sont faits toutes les 5 minutes, à l'aide d'un ajutage, sans interrompre l'ébullition. L'action de l'émulsine sur chacun d'eux montre que 17 % de l'hétéroside à HCN sont dissous après 5 minutes, 42 % après 10 minutes, 66 % après 15 minutes, 86 % après 20 minutes. Un 2^e traitement à l'alcool dissout les 14 % restants ; un 3^e traitement en retire moins de 1 %.

De même, pour des feuilles de *Persica Davidiana* (août), le 1^{er} traitement par l'eau dissout ou hydrolyse 94 % de l'hétéroside ; pour des feuilles de *Cotoneaster bacillaris* (novembre), 90 % ; de *C. Lindleyi* (septembre), 85 % ; de *Stranvæsia undulata* (août), 82 %.

L'épuisement des feuilles est donc facile et si elles se laissent bien pénétrer par le solvant, il est inutile de les broyer avant le 2^e traitement.

L'épuisement des rameaux se fait plus mal s'ils sont lignifiés ; il faut les passer au hachoir universel après le 1^{er} traitement. Celui-ci a enlevé 80 à 90 % de l'hétéroside (*Prunus brigantia*, *Stranvæsia undulata*) pour des rameaux de 1 an, mais cette proportion est plus faible pour les tiges âgées. L'épuisement des glucosides à HCN est plus facile que celui de certains hétérosides moins solubles. Pour

les écorces de *Betula alba* par exemple, M. A. Sosa [91] récupère encore dans le 3^e traitement, 14,2 % des glucides totaux.

Les fruits sont plus difficiles à épuiser : 50 gr. de fruits de *Cotoneaster salicifolia* (septembre) sont mis dans l'eau froide qu'on chauffe et distille pendant 20 minutes. Le distillat renferme 0.002 de HCN (pour 100 gr. de fruits) et la liqueur restante 0.013. Les fruits sont alors broyés et subissent un 2^e traitement à l'eau bouillante ; le jus décanté, avec expression du marc, en contient 0.035. Un 3^e traitement en fournit encore 0.014 ; un 4^e, 0.004 ; un 5^e, 0.001. Les fruits, riches en sucres ou hétérosides, doivent donc subir un triple traitement, le 1^{er} étant suivi d'un broyage, les 2^e et 3^e, d'expressions. Le traitement par l'eau dissout les matières pectiques et amylacées ; aussi, les fruits de *Cydonia*, *Crataegus*, *Stranvæsia*, etc... doivent être traités par l'alcool.

Concentration des liqueurs. — Les liqueurs alcooliques peuvent se conserver longtemps : un essai biochimique comparatif a été effectué sur une teinture de fruits de *Cotoneaster affinis*, aussitôt après sa préparation et 6 ans plus tard. Les sucres réducteurs initial et après invertine n'avaient pas changé ; l'acide cyanhydrique était passé de 0.034 à 0.018. La conservation des liqueurs aqueuses toluguées est plus limitée.

Les liqueurs alcooliques ou aqueuses sont passées sur une toile métallique pour séparer les débris de plantes qu'elles ont entraînés.

Les liqueurs alcooliques sont évaporées à sec dans le vide à une température inférieure à 60° ; pour les quantités importantes, la distillation faite dans l'alambic doit être achevée dans un ballon, sous pression réduite, pour enlever le reste de l'alcool capable de retarder ou d'empêcher la cristallisation de certains hétérosides (*Nuttallia*). Les liqueurs aqueuses sont seulement concentrées dans le vide.

Cette opération doit être rapide, les liqueurs ne devant pas rester longtemps soumises à l'action de la chaleur : nous

utilisons un ballon de 2 litres maintenu constamment à moitié plein par un ajutage à robinet et muni d'un tube à dégagement de 8 mm. de diamètre au moins. La distillation peut être effectuée dans plusieurs appareils pour diminuer la durée du chauffage. Celui-ci risque de provoquer des transformations glucidiques : une teinture de feuilles de Laurier-cerise a été séparée en 2 parties ; la distillation de l'une est faite sous pression réduite à 60°, celle de l'autre sous pression normale avec chauffage prolongé : l'émulsine a fourni respectivement pour indices 442 et 388, l'action de la chaleur ayant favorisé l'isomérisation de l'amygdonitrile-glucoside en prulaurasoside dans le 2^e cas (voir 2^e Partie).

L'extrait sec peut se conserver longtemps sans altération et sans diminution de son acide cyanhydrique.

Reprise par l'eau. — Aussitôt qu'il est obtenu, l'extrait est repris par l'eau. La chlorophylle et les substances grasses et tanniques qui restent collées aux parois du ballon nécessitent l'emploi d'eau chaude et une vigoureuse agitation.

La quantité d'eau utilisée dépend de la quantité d'extrait fourni par la plante et des opérations ultérieures qui seront effectuées. Pour une extraction par la méthode au sable, l'extrait est repris par la moitié du poids de feuilles ou le quart du poids de rameaux qu'il représente. Pour un essai biochimique, nous ajoutons un poids d'eau au moins égal au poids de plante s'il s'agit de rameaux, ou à 2 fois son poids s'il s'agit de feuilles.

Epuisement à l'éther. — Si le liquide obtenu est destiné à une extraction, il est passé sur coton hydrophile ou à travers une toile pour éliminer ses particules insolubles et sa chlorophylle. Il présente alors une teinte rouge ou brune et il est agité, encore tiède, avec un volume égal d'éther, à deux reprises, dans une ampoule à décantation. Cette opération se fait en retournant plusieurs fois l'ampoule, sans agitation violente qui pourrait provoquer la formation d'émulsions lentes à se dissocier. La couche éthérée de la

seconde agitation doit être à peu près incolore, sinon un 3^e épuisement s'impose.

La couche aqueuse décantée, mise dans un flacon bien bouché peut se conserver indéfiniment : après 2 ans, nous n'avons constaté aucune diminution de l'acide cyanhydrique contenu dans de tels liquides.

Bien que l'amygdonitrileglucoside soit assez soluble dans l'éther, cet épuisement n'en fait pas perdre : le coefficient de partage montre que la couche aqueuse en cède à l'éther une quantité insignifiante. Les 2 solutions éthérées provenant de l'agitation d'un liquide de fruits de *Cotoneaster rotundifolia* contenaient seulement 0.002 d'acide cyanhydrique prélevés sur les 0.105 de la liqueur aqueuse.

L'épuisement à l'éther permet d'éliminer totalement la chlorophylle, les graisses et autres substances qui y sont très solubles. Sans lui, l'extraction par la méthode au sable donnerait une liqueur éthérée verte, riche en impuretés, dans laquelle la cristallisation de l'amygdonitrileglucoside deviendrait plus incertaine. La nécessité de purification serait une cause supplémentaire d'échec et de diminution de rendement.

L'épuisement à l'éther fournit des liqueurs aqueuses limpides dans lesquelles la cristallisation des hétérosides peu solubles ne passe pas inaperçue ; une filtration facile permet de les recueillir : ils sont propres et leur purification est simplifiée. Cette méthode a été préconisée par CHARAUX [22] pour l'obtention des hétérosides flavoniques. Ceux-ci peuvent parfois cristalliser très vite (flavonolosite de feuilles de *Nuttallia*, en mars). Il est donc recommandé d'effectuer tous les traitements qui conduisent à l'obtention de cette liqueur sans période de repos ; celle-ci est ensuite abandonnée pendant plusieurs mois, en vue de cristallisations éventuelles.

L'agitation à l'éther n'est pas indispensable pour les liquides destinés aux essais biochimiques. Toutefois, elle est utile dans le cas d'hétéroside fournissant par hydrolyse une aglycone soluble dans l'éther (picéol du picéoside) car

on peut alors l'obtenir par une nouvelle agitation à l'éther après action de l'émulsine.

MÉTHODE BIOCHIMIQUE

Publiée par BOURQUELOT en 1901 [13], la méthode biochimique consiste à faire agir sur un liquide de plante, différents ferments (invertine, émulsine, etc...) et à caractériser les glucides qu'ils hydrolysent par leurs indices de réduction enzymolytique.

Technique. — Le liquide aqueux est débarrassé de son éther par une évaporation rapide sous pression réduite, s'il a subi une agitation préalable avec ce solvant. Il est ensuite calibré à un volume déterminé correspondant à 100 gr. de plante fraîche.

20 cm³ de liquide sont déféqués par 2 cm³ de sous-acétate de plomb, quantité suffisante dans la plupart des cas si le liquide n'est pas trop riche en extrait. La filtration donne une solution claire sur laquelle nous faisons une lecture polarimétrique (au polarimètre Laurent, avec la flamme jaune du sodium). Le dosage du sucre réducteur dans cette solution est effectué par la méthode de M. G. BERTRAND [2] sur une prise d'essai de 5 cm³, quantité qui convient presque toujours pour que le sucre réducteur trouvé soit dans les limites de la table de BERTRAND.

Le liquide d'essai est alors additionné de 0 gr. 10 d'invertine (obtenue par macération de la levure de bière dans 10 fois son poids d'alcool à 95°) et de X gouttes de toluène pour empêcher l'action des bactéries. Après 3 ou 4 jours à l'étuve à 33°, l'action de l'invertine est terminée. Toutefois, pour les fruits de *Cratægus*, il est bon de prolonger cette durée jusqu'à 8 jours. Nous prélevons alors 20 cm³ de liquide et après une défécation identique à la première, nous faisons une seconde lecture polarimétrique et un second dosage de sucre réducteur.

Avant de soumettre le liquide à l'action de l'émulsine, il

est nécessaire de détruire l'invertine qu'il contient pour empêcher son action éventuelle au cours des essais ultérieurs. Pour cela, le flacon bien bouché est mis dans un bain d'eau froide qui est portée jusqu'à l'ébullition. Après refroidissement, nous ajoutons 0 gr. 10 d'émulsine, préparée avec le tourteau d'amandes amères, par la méthode de BRIDEL et DESMAREST [18].

Après 3 jours, à l'étuve, l'action de l'émulsine est presque toujours terminée. Cependant, la présence de tanins la ralentit ou l'arrête parfois. Il est bon de conserver au moins 20 cm³ de liquide, additionné d'une nouvelle quantité d'émulsine et laissé à l'étuve pendant 8 jours pour vérifier l'absence de nouvelle hydrolyse.

Si le liquide d'essai contenait un hétéroside à HCN dérivé de l'acide phénylglycolique — ce qui a lieu dans la plupart de nos analyses —, l'émulsine forme, en plus du sucre réducteur, de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque. Ceux-ci sont reconnaissables à l'odeur d'essence d'amandes amères. Aussi, nous dosons le sucre réducteur, l'acide cyanhydrique et quelquefois l'aldéhyde benzoïque.

M. H. HÉRISSEY et CHALMETA ont montré que le dosage de sucre réducteur peut être erroné en présence d'acide cyanhydrique, à cause de la formation d'un acide-alcool et de cyanure cuivreux [57]. Il est donc nécessaire d'éliminer l'acide cyanhydrique du liquide d'essai avant le dosage du sucre réducteur. Pour cela, un volume déterminé de liquide est prélevé et distillé jusqu'à obtention du quart de son volume de distillat : la totalité de l'HCN s'y trouve. Quand nous nous proposons de doser également l'aldéhyde benzoïque, la distillation est prolongée jusqu'à obtention de la moitié du volume car son entraînement est moins rapide. Le liquide résiduel est calibré à son volume primitif. Quand la distillation doit être effectuée sur une faible quantité de liquide, celui-ci est préalablement dilué pour empêcher les risques de caramélisation tout en assurant l'entraînement intégral des produits volatils à doser.

20 cm³ du liquide d'essai sont déféqués en vue de la lecture polarimétrique et du dosage de sucre réducteur.

Le distillat est partagé en deux parties égales. La première sert au dosage de l'acide cyanhydrique par la méthode de LIEBIG-DENIGÈS : elle est additionnée de V gouttes de solution de soude à 10 %, de V gouttes de solution de KI à 10 %, de 5 cm³ d'ammoniaque ; la solution décimormale de nitrate d'argent est versée jusqu'à opalescence persistante : 1 cm³ correspond à 0 gr. 0054 d'acide cyanhydrique.

La seconde partie sert au dosage de l'aldéhyde benzoïque suivant la technique de M. HÉRISSEY [52], par formation de phénylhydrazone : 0 gr. 196 de phénylhydrazone correspondent à 0 gr. 106 d'aldéhyde benzoïque.

Résultats. — Toutes les déviations polarimétriques sont rapportées à une solution équivalente à son poids de plante fraîche (100 cm³ = 100 gr.). *Toutes les teneurs en sucre réducteur, acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque sont exprimées pour 100 gr. de plante fraîche.* Nous calculons les indices de réduction enzymolytique par l'invertine et par l'émulsine (nombre de mgr. de S. R. formé dans 100 cm³ de liquide pour un changement de déviation de 1°, lu au tube de 2 dm.). Nous effectuons le rapport du sucre réducteur formé à l'acide cyanhydrique et, dans quelques cas, les rapports du sucre réducteur à l'aldéhyde benzoïque, et de l'aldéhyde benzoïque à l'acide cyanhydrique.

L'amygdonitrileglucoside donne par hydrolyse de sa molécule-gramme 180 gr. de glucose, 27 gr. d'acide cyanhydrique et 106 gr. d'aldéhyde benzoïque :



Il est caractérisé par les rapports :

$$\text{SR}/\text{HCN} = 180/27 = 6.6.$$

$$\text{SR}/\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO} = 180/106 = 1.69.$$

L'amygdalosite donne par hydrolyse de sa molécule-gramme 360 gr. de glucose, 27 gr. d'acide cyanhydrique et 106 gr. d'aldéhyde benzoïque :



Il est caractérisé par les rapports :

$$\text{SR/HCN} = 360/27 = 13.3.$$

$$\text{SR/C}^6\text{H}^5\text{CHO} = 360/106 = 3.39.$$

Le rapport $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO/HCN}$ est le même pour les 2 hétérosides : 3.92.

Le rapport SR/HCN nous renseigne donc sur les hétérosides hydrolysés par l'émulsine : s'il est égal à 6.6, nous sommes en présence d'un monoglucoside à HCN et nous pensons à l'amygdonitrileglucoside. S'il est supérieur à 6.6, nous avons à faire à un mélange de 2 hétérosides au moins, l'un étant le monoglucoside, l'autre pouvant être ou non cyanogénétique. Un rapport égal à 13.3 peut faire penser à la présence exclusive d'un diglucoside à HCN (amygdalosite) mais aussi à un mélange du monoglucoside et d'un ou plusieurs autres principes non cyanogénétiques, chacun de ces 2 éléments fournissant une quantité de sucre réducteur sensiblement égale. Un rapport supérieur à 13.3 permet seulement de conclure à la présence d'un ou plusieurs hétérosides à HCN et d'un ou plusieurs hétérosides non cyanogénétiques.

L'indice fourni par l'émulsine ne peut avoir de signification précise que si le rapport SR/HCN égal à 6.6 (ou 13.3) indique la présence d'un seul hétéroside. Il est donc nécessaire de consulter le rapport SR/HCN avant d'interpréter l'indice. Dans tous les essais biochimiques effectués sur des plantes sans HCN, il est impossible d'affirmer l'action unique de l'émulsine sur un seul glucide et le renseignement donné par l'indice reste fort discutable. Nous avons constaté que l'amygdonitrileglucoside est prédominant dans la plupart des plantes étudiées, mais il y est rarement seul. Si le mélange des hétérosides est de règle chez les végétaux, l'interprétation des indices est souvent impossible à moins de pouvoir vérifier, par ailleurs, la prédominance très nette d'un glucide sur tous les autres.

Nous avons disposé tous nos résultats de la même manière en utilisant les abréviations choisies par M. J. RA-

BATÉ [74] et expliquées dans l'essai biochimique ci-dessous, effectué sur les fleurs d'un Prunier :

	Abréviations	Pour 100 cm ³ = 100 gr.
Déviati ^{on} initiale (l = 2)	α_1	+ 15'
— après action de l'invertine..	α_i	— 55'
— après action de l'émulsine..	α_e	— 13'
Sucre réducteur initial, exprimé en glucose.....	SR ₁	2.34
Sucre réducteur après action de l'invertine	SR _i	3.09
Sucre réducteur après action de l'émulsine.....	SR _e	3.34

Par l'invertine :

Recul à gauche de la déviation...	$\Delta\alpha_i$	1°10'
Sucre réducteur formé.....	Δ SR _i	0.75
Indice de réduction enzymolytique..	I _i	642

Par l'émulsine :

Retour à droite de la déviation	$\Delta\alpha_e$	42'
Sucre réducteur formé.....	Δ SR _e	0.25
Indice de réduction enzymolytique..	I _e	357
Acide cyanhydrique.....	HCN	0.033
Rapport sucre réducteur/acide cyanhydrique	SR/HCN	7.5

Erreurs. — La détermination des indices nécessite le calcul d'une différence entre 2 lectures et d'une différence entre 2 dosages. La méthode de BERTRAND donne le sucre réducteur à 1 % près mais l'erreur est d'autant plus importante que la différence est plus faible. Dans certains fruits riches en sucre réducteur initial (*Cydonia*, *Mespilus germanica*) il a fallu diluer la solution déféquée pour effectuer le dosage, ce qui multiplie l'erreur. Dans ce cas, la recherche d'une faible quantité de sucre réducteur formé par l'invertine ne donne pas un résultat certain. Il en est de même quand l'émulsine ajoute une faible quantité de sucre réducteur à une quantité importante préexistante.

Les lectures polarimétriques, faites dans les meilleures conditions donnent lieu à une erreur de 2'. Le calcul permet

de dresser le tableau suivant indiquant l'erreur approximative pour une déviation et un indice donnés :

	15'	30'	45'	1°	1°30'	2°	3°
200	77	34	23	19	13	11	9
300	116	52	35	28	20	16	13
400	154	68	46	38	26	22	18
500	193	87	59	46	33	27	22
600	232	104	70	56	40	32	26

Pratiquement, une déviation inférieure à 30' donne un indice difficile à interpréter. Certains liquides de fleurs ou de fruits sont légèrement colorés par des pigments d'origine anthocyannique ou flavonique que la défécation n'élimine pas totalement : la précision des lectures s'en ressent.

Pour diminuer les erreurs, on pourrait être tenté d'effectuer l'essai biochimique sur des liquides très concentrés, mais le sous-acétate de plomb donne alors un précipité si volumineux que la filtration devient lente ou impossible et l'adsorption sur le précipité fausse les résultats. L'abondance de l'extrait ralentit ou arrête l'action des diastases : nous avons dû ajouter 3 fois de l'émulsine dans des liquides trop concentrés de rameaux de *Prunus triloba*, *P. brigantia* et *Cotoneaster Lindleyi*.

Le traitement des plantes par l'alcool permet une concentration plus forte que le traitement par l'eau car l'extrait dissous est moins abondant. Ainsi, 100 cm³ de solution représentaient 200 gr. de rameaux de *Cotoneaster bacillaris* traités par l'alcool, 100 gr. de feuilles de *C. salicifolia*, 80 gr. de fruits de *C. Francheti*... Dans de nombreux essais, la dilution nous a été imposée par la faible quantité de matériel d'étude dont nous disposions : il faut au moins 80 cm³ de liquide pour chaque analyse même si nous n'avons pu trouver que 25 gr. de plante.

Les teneurs en sucre réducteur pour 100 gr. ont été exprimées avec 2 décimales ; la 3^e serait illusoire. Beaucoup d'auteurs ont indiqué cette 3^e décimale qui, à cause des

erreurs, n'a aucune signification dans la plupart des cas. Il n'est pas rare de trouver des pouvoirs rotatoires spécifiques avec 2 décimales bien que les lectures polarimétriques servant de base puissent les rendre passibles d'une erreur de 1°.

Dans le calcul du sucre réducteur pour 100 gr., nous admettons qu'à volume égal, le précipité plombique et la solution déféquée ont une même teneur en glucides. La vérification a été faite pour les rameaux de *Prunus Pissardi*: le sucre réducteur trouvé par lavage du précipité plombique est sensiblement le même. Rien ne prouve qu'il en soit toujours ainsi.

La défécation des liquides riches en extrait (organes riches en pectine, ou traités par l'eau) a parfois demandé plus de 1/10 de sous-acétate de plomb: ainsi, pour les fruits de *Cydonia cathayensis* (100 cm³ = 60 gr.) 20 cm³ sont déféqués par 4 cm³ de sous-acétate; pour ceux de *Cralægus Crus-Galli* (100 cm³ = 20 gr.) 20 cm³ nécessitent 2 cm³ de sous-acétate et 2 cm³ de solution de SO⁴Na² à 10 % pour l'obtention d'un liquide clair permettant les lectures.

Il est indispensable que les défécations initiale, après invertine et après émulsine soient identiques; il est bon qu'elles soient totales. Des défécations différentes ne permettent pas la comparaison des lectures et des dosages parce que les glucides n'ont pas forcément le même pouvoir rotatoire dans des milieux inégalement riches en sous-acétate de plomb.

Le glucose et le saccharose ont même pouvoir rotatoire dans des mélanges d'eau et de sous-acétate de plomb, quelles que soient les proportions. Il n'en est pas de même du sucre interverti: une solution de sucre interverti préparée par hydrolyse acide ou diastasique du saccharose est additionnée de quantités variables de sous-acétate de plomb. En rapportant les déviations à une même dilution, nous avons obtenu les résultats suivants:

En solution aqueuse.....	$\alpha = - 3^{\circ}19,$
En solution contenant 25 % de sous-acétate	$\alpha = - 20'$
— — 50 % —	$\alpha = + 3^{\circ}42'$
— — 75 % —	$\alpha \neq + 6^{\circ}$

les lectures étant faites aussitôt après la préparation de ces mélanges. Le sucre interverti est donc dextrogyre dans le sous-acétate de plomb ; son pouvoir rotatoire serait nul dans une solution aqueuse qui en renfermerait environ 30 %. En précipitant ensuite le plomb par l'acide sulfurique, nous retrouvons le pouvoir rotatoire initial de la solution aqueuse.

Des faits semblables ont été mis en évidence pour d'autres sucres : le galactose a pour pouvoir rotatoire spécifique, dans l'eau : $\alpha_D = + 79^{\circ}$. Dans un mélange à 25 % de sous-acétate de plomb, il est de $+ 62^{\circ}$, dans un mélange à 50 %, de $+ 44^{\circ}$, dans un mélange à 75 %, de $+ 17^{\circ}$. Nous n'avons pas pu faire la lecture dans le sous-acétate de plomb pur, la solution prenant trop vite une coloration rouge qui s'accompagne d'ailleurs d'une diminution du pouvoir rotatoire.

Le lactose hydraté a pour pouvoir rotatoire, dans l'eau $\alpha_D = + 52^{\circ}$; dans le sous-acétate de plomb, il est $\alpha_D = + 20^{\circ}1$ ($p = 1.2093$; $v = 20$; $l = 2$; $\alpha = + 2^{\circ}27'$). Dans des mélanges d'eau et de sous-acétate de plomb, il est intermédiaire entre ces 2 valeurs ($+ 32^{\circ}$ pour un mélange à parties égales). Ainsi, l'addition d'eau à une solution plombique de lactose augmente sa déviation ; l'addition de sous-acétate à la solution aqueuse la diminue.

Les hétérosides donnent lieu à des phénomènes analogues (voir amygdalosite).

Les liquides des essais biochimiques sont soumis à ces variations de pouvoir rotatoire, bien que celles-ci soient généralement faibles dans les solutions déféquées au 1/10. Cela peut expliquer certains indices aberrants et montre que les essais biochimiques effectués sur des liqueurs riches en glucides ne peuvent guère fournir des indices plus précis. L'addition de sulfate de sodium est donc recommandable pour précipiter le plomb.

Les défécations incomplètes donnent des solutions colorées qui ne peuvent pas être comparées avec des solutions non obtenues d'une façon rigoureusement identique. Une goutte de sous-acétate de plomb ajoutée en plus peut précipiter des substances douées de pouvoir rotatoire et de propriétés réductrices, et fausser les résultats. Les liquides de feuilles de *Prunus triloba* déféqués incomplètement sont plus lévogyres et plus réducteurs que les liquides déféqués totalement parce que leur hétéroside flavonique, lévogyre et réducteur est précipité par la défécation. On peut même déduire de cette remarque une méthode de recherche des glucides à pouvoir rotatoire élevé et précipitables par l'extrait de Saturne.

Les solutions déféquées ne se conservent pas et doivent être examinées immédiatement ; sinon, elles se troublent puis se colorent ; leurs pouvoirs rotatoire et réducteur se modifient. Des solutions de glucose contenant 25, 50, 75 % de sous-acétate de plomb prennent des colorations jaune, rouge, brune d'autant plus vite qu'il y a plus de sous-acétate ; en même temps, les pouvoirs rotatoires diminuent. La chaleur augmente la vitesse de ces réactions et provoque le brunissement en quelques minutes. Il en est de même pour des solutions de galactose : au bout d'une heure, une solution contenant 25 % de sous-acétate présente déjà une teinte rose et son pouvoir rotatoire est passé de $+ 62^{\circ}$ à $+ 42^{\circ}$. Une solution de lactose dans le sous-acétate pur est rouge après 3 jours et son pouvoir rotatoire est sensiblement nul. Seul, le saccharose est inaltéré dans les mêmes conditions.

Dans le liquide d'essai biochimique, l'action des diastases s'exerce non seulement sur les sucres et hétérosides des solutions déféquées, mais aussi sur ceux qui, éliminés par la défécation, n'interviennent pas dans la lecture initiale. Le sucre réducteur qui en provient fournit un indice aberrant. L'émulsine dédouble un grand nombre de glucides, avec des vitesses de réaction très diverses et ainsi, son manque de spécificité diminue la précision des résultats obtenus.

L'erreur sur le calcul du rapport SR/HCN est minime :

le dosage de l'acide cyanhydrique comporte une erreur de 1 goutte de solution de NO^3Ag , correspondant à 0.0003 de HCN . Cependant, pour des plantes pauvres en HCN ou des solutions trop diluées, l'erreur devient importante dès qu'on utilise moins de 1 cm^3 de solution de MnO^4K et de NO^3Ag .

Interprétation des résultats. — Quand la stabilisation du matériel d'étude a donné lieu à une libération d'acide cyanhydrique, le sucre réducteur initial vrai est inférieur à celui qui est obtenu. Le calcul permet d'effectuer grossièrement la correction, en admettant que la totalité de l' HCN soit à l'état de monoglucoside.

Le sucre réducteur formé par l'invertine provient le plus souvent de l'hydrolyse du saccharose. Il suffit de multiplier la quantité trouvée par $342/360 = 0.95$ pour avoir la teneur de la plante en saccharose.

Si l'acide cyanhydrique formé par l'émulsine provient de l'hydrolyse de l'amygdonitrileglucoside, le poids de ce dernier pour 100 gr. de plante est obtenu en multipliant l'acide cyanhydrique par 11. Cette teneur n'est quantitative que si la stabilisation a été faite sans perte. Sinon, en connaissant cette perte, nous pouvons effectuer la correction et ajouter au sucre réducteur formé par l'émulsine celui qui a été retiré du sucre réducteur initial. Nous n'avons pas apporté de telles corrections sur les essais biochimiques consignés dans ce travail.

Le pouvoir rotatoire initial des liquides d'essai peut donner des renseignements utiles sur la nature des glucides qu'ils contiennent. Un liquide correspondant à son poids de feuilles sèches de *Selaginella caulescens* ayant donné pour déviation $+ 16^\circ 24'$ et pour sucre réducteur initial 0.76, l'invertine et l'émulsine n'ont provoqué que des actions insignifiantes : nous en avons déduit la présence d'un sucre fortement dextrogyre, non réducteur, non hydrolysable par les diastases utilisées : celui-ci a pu être extrait ; il est voisin du *tréhalose*, sinon identique. Un liquide de feuilles d'*Ame-lanchier botryapium* était très lévogyre bien que pauvre

en sucre : nous avons supposé la présence d'un hétéroside flavonique qui effectivement a été extrait. De même, la déviation lévogyre des liquides de nêfles annonce la présence de sucre interverti.

En résumé, la méthode biochimique permet un examen rapide de la composition glucidique des végétaux. Les résultats qu'elle donne sont des renseignements, non des conclusions définitives. Elle peut être faussée à la base par la stabilisation, par le manque de spécificité des diastases, par les erreurs des dosages qui sont d'ailleurs fort difficiles à apprécier.

Faute de meilleure méthode, nous avons recours aux essais biochimiques avant de tenter l'extraction des hétérosides ou pour examiner sommairement les variations glucidiques au cours d'une saison ou d'une année.

Hydrolyse acide. — Elle peut être effectuée sur un liquide d'essai biochimique, déféqué ou non, après action de l'émulsine. Elle consiste à chauffer au bain-marie bouillant, 30 cm³ de liquide avec 0 cm³ 5 d'acide sulfurique, jusqu'à pouvoir rotatoire fixe. Un chauffage à l'ébullition, ou une plus forte concentration en acide détruirait le lévulose préexistant, ce qui provoquerait une diminution de sucre réducteur et un retour de la déviation vers la droite.

L'hydrolyse acide donne un résultat global : en solution non déféquée, elle attaque les substances pectiques et amylacées ; en liqueur déféquée, elle permet de rechercher la présence des principes non dédoublés par les diastases, ou d'affirmer l'absence de glucide. Elle peut donner lieu à la cristallisation de produits aglycones.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

Recherche qualitative. — Le procédé le plus simple consiste à mâcher un fragment de jeune tige ou de feuille : la saveur caractéristique de l'acide cyanhydrique se développe après quelques secondes. Cette méthode très sensible permet de déceler rapidement la présence de HCN dans la plupart des cas. La saveur est encore nette en opérant sur un fragment de feuille de *Cotoneaster microphylla* pesant 0 gr. 0042 et renfermant 0 mgr. 005 de HCN (août).

Pour les organes contenant moins de 0.010 de HCN, la saveur devient douteuse, surtout si elle s'ajoute à celle d'autres principes. Les *Cotoneaster*, *Amelanchier*, *Cydonia* sont presque insipides et se prêtent bien à cette recherche ; par contre, les pétioles d'*Amygdalus nana*, de *Prunus pumila*, etc., etc... ont une saveur très amère qui est gênante.

Enfin, la plante mâchée ne libère son acide cyanhydrique que si elle renferme de l'émulsine car la salive n'en contient pas. L'acide cyanhydrique des feuilles de Sureau, pauvres en émulsine n'a pas pu être décelé de cette manière.

En coupant des rameaux, en contusant des feuilles, en broyant des graines avec un peu d'eau, on peut également reconnaître la présence d'acide cyanhydrique à son odeur. Celle-ci est immédiate dans le cas des rameaux et des feuilles ; elle se développe après quelques instants s'il s'agit de graines. Cette méthode est très sensible : 5 graines de *Cotoneaster multiflora* contenant 0 gr. 05 d'amandes avec 0 mgr. 01 de HCN au plus ont donné une odeur perceptible à un observateur non exercé. Cependant, les odeurs faibles sont masquées facilement (*Nuttallia*) et il est bon d'ajouter aux fruits broyés un peu d'émulsine pour faciliter l'hydrolyse.

Quand ces procédés simples ne donnent pas de résultat positif, nous nous adressons aux réactions du bleu de Prusse, de la benzidine [19-85] ou du nitrate d'argent.

Dosage. — La préparation de l'eau distillée de Laurier-cerise et le dosage de son HCN (d'après le Codex 1908) ne constituent pas une méthode facile à appliquer et utilisable dans tous les cas. Il faudrait inciser et contuser les organes, les faire macérer pendant 24 h. dans l'eau, puis distiller. Or, la contusion faite au mortier est fastidieuse ; au hachoir universel, elle risque de faire perdre une partie de la plante et l'acide cyanhydrique mis en liberté peut se volatiliser partiellement.

Si les tissus ne sont pas finement broyés, il y a dans certains cas, une diminution de leur HCN pendant la macération (feuilles de *P. nana* et *P. Davidiana*). D'après HENRY et AULD, la présence de sucre réducteur empêcherait l'hydrolyse des hétérosides à HCN dans les tissus immergés [50]. D'ailleurs, l'immersion d'organes non broyés ne provoque pas une simple hydrolyse de leurs principes cyanogénétiques : la cellule continue à vivre et son HCN est sujet à des variations. C'est pourquoi les dosages effectués avant et après immersion ne donnent pas, en général, des résultats identiques. Voici quelques teneurs en HCN, avant et après immersion :

Feuilles de *Persica Davidiana* (mai) : 0.198, après 5 jours : 0.043
Feuilles de *Cotoneaster microphylla* (juill.) : 0.137 après 5 j. : 0.108
Rameaux de *C. salicifolia* (février) : 0.056 après 5 jours : 0.062
Fruits de *C. salicifolia* (septembre) : 0.064 après 1 mois : 0.077
Feuilles de *Stranvæsia undulata* (août) : 0.103 après 5 jours : 0.121

Nous remarquons souvent une légère augmentation de l'acide cyanhydrique sans pouvoir en préciser la cause. La diastase hydrolysante qui agit au cours de la macération épuise-t-elle la structure intime de la cellule mieux que 2 ou 3 traitements à l'eau bouillante, ou bien l'acide cyanhydrique se forme-t-il encore dans les tissus sans pouvoir être utilisé ?

Pour doser l'acide cyanhydrique dans les plantes, nous adoptons la technique suivante :

Dans un ballon de 500 cm³, nous mettons les organes

frais, récemment cueillis : 20 à 25 gr. s'il s'agit de feuilles ou de fleurs, 40 à 50 gr. s'il s'agit de racines, rameaux ou fruits. Les racines et rameaux sont coupés en fragments de 1 à 2 cm. Nous ajoutons 250 cm³ d'eau distillée froide. Le ballon est muni d'un réfrigérant descendant qui débouche dans un flacon de 125 cm³ contenant environ 5 cm³ d'eau distillée. L'ajutage du réfrigérant débouche dans cette eau pour éviter toute volatilisation d'acide cyanhydrique. Nous distillons pendant 15 minutes. Cette première opération a pour but de détruire les diastases de la plante et de distiller l'acide cyanhydrique libéré par elles au cours du chauffage.

Le liquide restant dans le ballon peut renfermer une certaine quantité d'hétéroside non hydrolysé. Les plantes peuvent aussi en contenir si l'épuisement n'a pas été complet. Il est donc nécessaire de faire bouillir une seconde fois les organes stabilisés avec une quantité d'eau distillée suffisante pour les recouvrir. Les gros rameaux et les fruits sont préalablement broyés. Il n'est pas nécessaire de munir le ballon d'un réfrigérant ascendant.

Les liqueurs aqueuses provenant de ces 2 traitements sont réunies (ce qui fait de 200 à 300 cm³) et additionnées de V gouttes de toluène et de 0 gr. 10 d'émulsine ou à défaut de 0 gr. 30 d'amandes douces finement broyées. Après 3 ou 4 jours à l'étuve à 33°, l'hydrolyse des hétérosides est totale et nous distillons pendant 15 minutes pour recueillir l'acide cyanhydrique formé.

Nous dosons séparément l'acide cyanhydrique provenant de la 1^{re} distillation et celui de cette seconde opération. Le total des 2 résultats est rapporté à 100 gr. de plante fraîche. Nous ne concluons à l'absence d'acide cyanhydrique dans un organe que si cette méthode donne un résultat négatif, c'est-à-dire une opalescence persistante dès la première goutte de NO³Ag ajoutée à chacun des 2 distillats.

Coefficient de distillation. — Nous calculons le rapport de l'HCN dosé après la 1^{re} distillation à l'acide cyanhydrique total. Nous appelons ce rapport « *coefficient de distillation par hydrolyse diastasique* » (*coeff. de dist.*). Il

est exprimé par un nombre compris entre 0 et 1. Il est nul quand la distillation de la plante, dans les conditions précitées ci-dessus, ne libère pas son acide cyanhydrique. Il est égal à 1 quand elle en libère la totalité.

Un rapport nul indique soit l'absence de diastase hydrolysante soit une impossibilité de rencontre et d'action de la diastase avec l'hétéroside, pendant la durée du chauffage. *A fortiori*, la stabilisation d'un organe dont le coefficient de distillation est nul se fait sans perte d'acide cyanhydrique.

Un rapport égal à 1 dénote au contraire une activité diastasique puissante et laisse prévoir de sérieuses difficultés pour la stabilisation.

En général, les coefficients inférieurs à 0.5 permettent une stabilisation sans perte sensible d'acide cyanhydrique, les coefficients supérieurs à 0.5 demandent des précautions pour limiter la perte.

Les feuilles d'une Berbéridacée riche en HCN : le *Nandina domestica* Thunb. donnent, en toute saison, un coefficient de distillation sensiblement égal à 1. Tous nos essais de stabilisation ont échoué : la projection de cette plante dans l'eau ou dans l'alcool bouillant libère la totalité (ou presque) de son acide cyanhydrique. Devant une telle difficulté, nous doutons de l'existence d'un hétéroside cyanogénétique, bien que l'HCN soit accompagné d'acétone et qu'une dessiccation bien faite laisse conserver aux feuilles les 8/10 de leur HCN.

Les renseignements donnés par le coefficient de distillation n'ont pas une précision mathématique : ils sont seulement qualitatifs.

Ce coefficient varie suivant les plantes et les organes. Pour un même organe, il varie avec la saison : très élevé au printemps dans les jeunes pousses, il diminue en été. Pour permettre la comparaison des coefficients, il est indispensable de toujours opérer dans des conditions identiques. Le chauffage du ballon et la division de la plante, en particulier, doivent être effectués de la même façon.

En résumé, le dosage direct de l'acide cyanhydrique et le coefficient de distillation ont pour but de compléter les

résultats de l'essai biochimique en vérifiant la stabilisation ; ils permettent de savoir rapidement si l'extraction des hétérosides pourra être tentée avec des chances de succès.

MÉTHODES D'EXTRACTION

I. — *A partir de la plante sèche.*

M^{lle} A.-M. COLLOT [24] a remarqué que l'amygdonitrile-glucoside est assez soluble dans l'éther éthylique : 1 litre d'éther hydraté en dissout 1 gr. 6 à la température de 18-20°. Elle a basé sur cette observation une méthode d'extraction de cet hétéroside par épuisement à l'éther dans un appareil de Soxhlet, d'une plante riche en amygdonitrile-glucoside préalablement séchée et pulvérisée.

Nous avons parfois utilisé cette méthode pour la préparation de l'amygdonitrileglucoside (feuilles de *P. laurocerasus* var. *camelliaefolia*). Mais au cours de la dessiccation, les hétérosides à HCN diminuent. D'autre part, dans un appareil de Soxhlet, on ne peut traiter qu'une faible quantité de plante, 50 gr. de feuilles ou 80 gr. d'écorces par exemple, d'où la nécessité d'effectuer des extractions multiples. Quand les plantes traitées sont pauvres en HCN, la faible quantité d'hétéroside dissous empâtée dans une masse importante de chlorophylle ne peut pas être obtenue.

Dans le cas de plantes riches, cette méthode a l'avantage d'être rapide et d'éviter le chauffage prolongé du matériel d'étude : après 3 heures d'épuisement, la liqueur éthérée est abandonnée au repos pendant 24 h., puis elle est décantée ; l'extrait lavé rapidement à l'éther est dissous dans l'eau puis soumis aux traitements qui seront exposés plus loin (voir p. 46).

II. — *A partir de la plante fraîche.*

1^o **Méthode au sable.** — Nous avons modifié cette méthode d'épuisement à l'éther pour la rendre applicable aux plantes fraîches.

Le liquide obtenu après agitation à l'éther (voir p. 27) est mélangé avec 250 gr. de sable fin de Fontainebleau. La masse étalée dans une cuve à photographie est mise à l'étuve jusqu'à dessiccation complète. Selon la nature et la quantité des organes traités, cette masse devient dure ou garde une consistance légèrement extractive. Elle est souvent hygroscopique et dès qu'elle est retirée de l'étuve, il ne faut pas tarder à la pulvériser et à l'introduire dans l'appareil Soxhlet pour la soustraire le plus possible à l'humidité de l'air. Nous utilisons l'éther hydraté pour l'épuisement : M^{lle} COLLOT a montré que son pouvoir dissolvant est bien supérieur à celui de l'éther anhydre.

Au bout de 20 à 40 minutes, l'éther saturé d'hétéroside se trouble ; si celui-ci est assez abondant, il commence à cristalliser presque aussitôt. La solution s'éclaircit ensuite et l'extrait, amorphe ou cristallin, augmente peu à peu.

La durée de l'épuisement varie de 1 h. 1/2 à 5 h. selon la quantité d'hétéroside à extraire et selon la rapidité et la régularité des siphonages. Quand le sable est chargé en extrait, son épuisement se fait mal : il est bon de le retirer de l'appareil après une ou deux heures, de le délayer dans un peu d'eau et de faire sécher la masse qui sera ensuite pulvérisée et épuisée de nouveau. Cette seconde opération est évitée en incorporant primitivement l'extrait à une quantité double de sable.

Cette méthode donne généralement de bons résultats pour des plantes renfermant au moins 0.015 d'acide cyanhydrique *stabilisable*. Quand la teneur en HCN est faible et l'extrait abondant, la solution peut être déféquée partiellement ou même totalement par le sous-acétate de plomb avant d'être incorporée au sable. Dans ce cas, la « méthode au sable » n'est plus qu'une variante de la méthode classique.

Il serait impossible d'extraire l'amygdaloside par un tel épuisement à l'éther : 1 l. d'éther hydraté n'en dissout que 0 gr. 02 (M^{lle} COLLOT). La méthode au sable appliquée au tourteau d'Amandes amères, aux graines de *Prunus armeniaca*, n'a pas permis, après 4 h. d'épuisement, d'obtenir

l'amygdaloside pourtant abondant dans ces graines. Cette remarque sert de base à une séparation éventuelle de l'amygdonitrileglucoside et de l'amygdaloside. Ce dernier reste dans le sable : nous pouvons le rechercher par la méthode biochimique ou mieux l'extraire par cristallisation dans l'alcool à 90° après traitement du sable par l'eau ou l'alcool.

Comme l'amygdaloside, les diglucosides dérivés de l'acide phénylglycolique, isoamygdaloside et « d-amygdaloside », trop peu solubles dans l'éther ne sont pas dissous par épuisement au Soxhlet. Au contraire, comme l'amygdonitrileglucoside, les monoglucosides correspondants, prulaurasoside et sambunigroside ont une solubilité suffisante pour être obtenus par cette méthode. FINNEMORE et COX ont extrait le sambunigroside de l'*Acacia glaucescens* et *A. Cheelii* par épuisement des poudres de plantes sèches [36].

PURIFICATION ET IDENTIFICATION DE L'AMYGDONITRILEGLUCOSIDE. — Après l'épuisement, la liqueur étherée incolore est abandonnée pendant 1 ou 2 jours. Si la cristallisation n'a pas lieu, elle est concentrée, amorcée et abandonnée de nouveau. Le plus souvent, dans un délai variant de quelques heures à 3 jours, de belles aiguilles pures se forment, groupées autour de plusieurs centres, constituant autant de masses demi-sphériques contre les parois.

La solution étherée est aussitôt décantée, remplacée par un peu d'éther pour laver les cristaux, puis le ballon est mis dans le vide sulfurique. Après dessiccation, les aiguilles les plus pures sont prélevées à l'aide d'un agitateur.

L'amygdonitrileglucoside obtenu peut être identifié par son point de fusion (141 à 150°), son pouvoir rotatoire spécifique en solution aqueuse ($\alpha_D = -25.6$), son indice de réduction enzymolytique (517), son rapport $SR/HCN = 6.6$, son isomérisation en prulaurasoside sous l'influence des alcalis dilués, la coloration rouge qu'il donne avec SO_4H^2 et que SCHIFF considère comme caractéristique du nitrile phénylglycolique.

L'isomérisation en prulaurasoside se fait en ajoutant II gouttes de solution de soude à 10 % à 10 cm³ de solution d'hétéroside. Après 48 h., son pouvoir rotatoire doit avoir

sensiblement doublé (prulaurasoside $\alpha_D = -52.5$). L'opération peut aussi se faire avec une solution-tampon de pH 8.6 au bain-marie bouillant pendant 30 minutes.

L'hétéroside moins pur et l'extrait restés dans le ballon sont dissous dans l'ester acétique *anhydre* à l'ébullition ; l'amygdonitrileglucoside doit cristalliser par refroidissement. Notons que cette cristallisation est *difficile* ou impossible quand l'extrait est impur ou l'hétéroside trop peu abondant. L'addition d'éther *sec* la facilite parfois.

Si l'épuisement à l'éther a dissous trop de substances extractives, une défécation plombique s'impose : l'extrait éthéré est dissous dans 30 cm³ d'eau tiède à laquelle 1 cm³ de sous-acétate de plomb suffit généralement. Après filtration et lavage du précipité plombique, un courant de H²S précipite l'excès de plomb et la solution déféquée, lévogyre, est évaporée à sec dans le vide sulfurique. L'extrait restant est souvent cristallisé : il est repris par l'ester acétique anhydre dans lequel il recrystallise par refroidissement.

Les eaux-mères estéro-acétiques peuvent contenir d'autres hétérosides, en particulier du prulaurasoside plus soluble que l'amygdonitrileglucoside. Elles peuvent servir, après évaporation à sec, à effectuer un essai biochimique à l'émulsine.

Quand la quantité d'hétéroside mise en œuvre est trop faible pour permettre sa cristallisation, la solution éthérée provenant de l'épuisement est évaporée à sec et l'extrait est repris par 30 cm³ d'eau bouillante. L'addition d'invertine provoque l'hydrolyse des traces de saccharose qui auraient pu être dissoutes. Après 24 h., l'invertine est détruite ; 10 cm³ servent à faire un essai initial et les 20 cm³ restants, un essai après émulsine, avec dosage d'acide cyanhydrique. L'élimination du sous-acétate de plomb par le sulfate de sodium est presque toujours indispensable pour avoir une liqueur claire.

Après l'épuisement à l'éther, le sable est traité à 2 reprises par l'eau bouillante ; les liqueurs réunies sont concentrées sous pression réduite, puis additionnées d'invertine pour hydrolyser leur saccharose. Un essai biochimique à

l'émulsine caractérise ensuite les hétérosides non dissous par l'éther. Il montre que l'épuisement est parfois loin d'être total et qu'une partie de l'amygdonitrileglucoside est restée dans le sable ; il peut également indiquer la présence d'hétérosides non cyanogénétiques insolubles dans l'éther ou vérifier l'absence d'amygdaloside.

En résumé, bien que la méthode au sable ait un rendement irrégulier et souvent faible, elle est précieuse pour obtenir et identifier rapidement les hétérosides solubles dans l'éther.

2^o Méthode classique. — Nous ne l'avons utilisée que pour l'extraction de l'amygdonitrileglucoside des rameaux d'*Amelanchier botryapium* (voir quelques détails opératoires à l'étude de cette plante).

RECHERCHE DES DIASTASES

Préparation des poudres fermentaires. — Le matériel d'étude est mis à sécher à l'étuve à 33°. Il est ensuite pulvérisé finement au mortier, puis tamisé. Cette dernière opération élimine les fibres des racines et tiges. La pulvérisation de certaines fleurs et pulpes de fruits est difficile et a été effectuée en présence d'une petite quantité de sable fin. Les graines de *Cotoneaster* ont été broyées avec leurs enveloppes ligneuses car elles sont trop petites pour pouvoir en être séparées.

Les poudres fermentaires se conservent indéfiniment en lieu sec et leur activité est supérieure à celle des préparations obtenues en précipitant les diastases de liqueurs aqueuses par un alcool fort.

Invertine (= sucrase). — Si nous plaçons à l'étuve plusieurs flacons contenant chacun 0 gr. 10 d'une même poudre fermentaire et 20 cm³ d'une même solution de saccharose à 10 %, nous constaterons après un même temps que les déviations polarimétriques et les quantités de sucre réducteur formé sont différentes suivant les essais. Nous avons pensé à l'influence des alcalinités différentes des verres des flacons sur la vitesse d'hydrolyse. 0 gr. 20 de poudre fermentaire de feuilles de *Cotoneaster salicifolia* sont placés avec 40 cm³ de solution de saccharose de pH = 6 et de pH = 8 (solutions de phosphates de sodium et de potassium) [28]. Les déviations polarimétriques observées ont été les suivantes :

Après 2 jours : pH 6 : 9°15'
pH 8 : 6°18'
Après 8 jours : pH 6 : 13°42'
pH 8 : 7°2'

Une très légère acidité favorise donc l'action de l'invertine et annule les influences irrégulières des alcalinités des verres.

Le réactif utilisé pour la recherche de l'invertine est une solution de saccharose à 5 % contenant 0.05 d'acide citrique. Sa déviation initiale est $\alpha_D = + 6^{\circ}20'$, et après hydrolyse totale $\alpha_D \neq - 2^{\circ}20'$. L'acide citrique est en quantité insuffisante pour provoquer, à lui seul, l'inversion du saccharose.

0 gr. 10 de poudre fermentaire sont placés avec 20 cm³ de cette solution et II gouttes de toluène, à l'étuve à 33°. Un essai-témoin dans lequel la solution de saccharose est remplacée par de l'eau distillée est mis dans les mêmes conditions. Après 24 h., 10 cm³ de chacun de ces liquides sont déféqués avec V gouttes de sous-acétate de plomb et V gouttes de solution de SO⁴Na² à 10 %. Il suffit de lire la déviation polarimétrique due à l'hydrolyse en tenant compte de la déviation, d'ailleurs minime, apportée par la poudre fermentaire.

Nous dosons l'activité diastasique d'après l'importance de la déviation ; nous comparons l'activité d'organes semblables dans des plantes différentes, ou des divers organes d'une même plante ou encore d'un même organe au cours d'une année. Les recherches doivent être effectuées dans des conditions identiques, avec des poudres de finesse semblables.

Nous avons placé, dans les mêmes conditions, des quantités égales de poudre fine de rameaux de *Prunus triloba* et de fragments non pulvérisés, de 1 cm. de longueur : les déviations ont été de 53' et 38' en un même temps : cela prouve que l'invertine est très diffusible mais confirme la nécessité d'opérer avec des poudres fines et tamisées.

Emulsine (β glucosidase, amygdalase). — L'odeur ou

la saveur d'*essence d'amandes amères* que présente un organe broyé ou coupé permet de conclure à la coexistence de l'hétéroside cyanogénétique et de sa diastase hydrolysante. Ce résultat qualitatif peut être complété par l'action de la poudre fermentaire sur la solution de l'hétéroside. Ce dernier essai est indispensable pour rechercher la diastase dans les tissus exempts d'acide cyanhydrique.

Le réactif utilisé est une solution d'amygdonitrileglucoside à 1 % ou une solution d'amygdaloside hydraté à 1.73 % : elles sont équivalentes en HCN, et permettent de comparer l'activité diastasique d'une même poudre fermentaire sur ces 2 hétérosides.

0 gr. 10 de poudre sont placés avec 20 cm³ de l'une ou l'autre de ces solutions et II gouttes de toluène, à l'étuve à 33°. Un essai-témoin dans lequel la solution est remplacée par de l'eau, est seulement utile dans le cas d'une poudre fermentaire contenant de l'acide cyanhydrique. Après 1 ou 2 jours, les solutions sont distillées pour doser l'HCN formé, avec déduction éventuelle de l'HCN dû à la poudre fermentaire. Les résultats obtenus permettent les comparaisons d'activités diastasiques comme dans le cas de l'invertine.

Les alcalinités des verres des flacons peuvent introduire une cause d'erreur en agissant sur les vitesses d'hydrolyse. Aussi, pour les essais comparatifs, nous avons utilisé une solution phosphatée de pH $\neq$ 5. D'après BRUNSWIK [20], un milieu légèrement acide favorise l'action de l'émulsine.

Amylase. — Le réactif utilisé est un empois d'amidon à 1 % (amidon de Pomme de terre contenant 15 % d'eau).

0 gr. 10 de poudre fermentaire sont placés avec 20 cm³ d'empois et II gouttes de toluène, à l'étuve à 33° pendant plusieurs jours. Un essai-témoin dans lequel l'empois est remplacé par de l'eau distillée est mis dans les mêmes conditions.

Après 2 ou 3 jours, les 2 liquides sont filtrés sur coton hydrophile et le sucre réducteur est dosé sur une partie aliquote de chacun d'eux. La formation de sucre réducteur à

partir de l'empois indique la présence d'amylase (saccharifiante).

Si celle-ci est assez active, elle liquéfie totalement l'empois. Dans ce cas, le liquide d'essai défecté par X gouttes de sous-acétate de plomb et X gouttes de solution de sulfate de sodium à 10 % donne une solution claire filtrant facilement, dextrogyre et réductrice. Si l'empois n'est pas totalement liquéfié, la filtration très longue donne un liquide trouble sur lequel la lecture de la déviation est impossible.

L'hydrolyse de l'amidon n'étant pas une réaction simple, nous n'avons pas pu déduire de la quantité de sucre réducteur ou de la déviation une méthode de dosage de l'amylase. Nous indiquons seulement le résultat qualitatif de la recherche en précisant si la liquéfaction de l'empois rapide et totale prouve une activité particulière de l'amylase.

Pectase. — La pectase est un ferment soluble découvert par FREMY en 1848 dans la Carotte [42].

Il transforme la pectine en acides pectosique et pectique : ceux-ci, gélatineux, provoquent la coagulation de la solution pectique ; il y a formation de sucre réducteur.

La recherche de la pectase a été effectuée soit avec les poudres fermentaires, soit avec le jus des organes frais, le réactif utilisé étant une solution de pectine à 2 %.

Avec 0 gr. 10 de poudre fermentaire et 20 cm³ de solution pectique, la coagulation n'a lieu que si la pectase est très active. La sensibilité de la méthode pourrait être augmentée en utilisant plus de poudre fermentaire mais celle-ci devient gênante pour l'observation de la coagulation. Aussi, nous avons préféré avoir recours au jus d'organes frais.

Le matériel d'étude est incisé, contusé au mortier ou au hachoir universel jusqu'à consistance pâteuse. Par expression, nous en retirons un jus qui est passé sur coton hydrophile. 2 cm³ de ce liquide sont additionnés d'un volume égal de solution de pectine, d'une goutte de solution de soude à 3 %, d'une goutte de solution de chlorure de calcium à 5 % et d'une goutte de toluène. Le mélange est mis à l'étuve à 33° pendant 4 jours.

L'addition de NaOH et de CaCl_2 est justifiée par les travaux de M. G. BERTRAND et MALLÈVRE [3]. Ils ont montré, en effet, qu'une légère alcalinité et la présence du calcium favorisent l'action de la pectase. Les jus de plantes ferment en général suffisamment de sels de calcium ; nous en ajoutons par précaution. Leur acidité retarde la coagulation, c'est pourquoi nous alcalinisons légèrement. Du jus de raisin additionné d'un volume égal de solution pectique a coagulé en 17 jours à la température ordinaire ; en présence de soude, ce délai a été réduit à 2 jours. Des faits analogues ont été constatés pour la pectase des feuilles de *Sambucus nigra*, de *Cydonia vulgaris*, etc...

Il est essentiel de ne pas augmenter la concentration en soude indiquée ci-dessus : les alcalis seuls provoquent la coagulation de la pectine. C'est pourquoi un essai-témoin, dans lequel le jus de plante est remplacé par de l'eau distillée, mis à l'étuve à 33° ne doit pas coaguler au bout de 8 jours.

Nous concluons à la présence de pectase quand le jus de plante fait coaguler la solution pectique en moins de 4 jours. La pectase est d'autant plus active que la coagulation est plus rapide. Nous avons indiqué, pour quelques-unes de nos recherches, le temps approximatif nécessaire à cette coagulation, sans que nous en déduisions un procédé de dosage car les causes d'erreurs sont trop nombreuses.

La dessiccation de la plante ne diminue pas l'activité de sa pectase : un essai comparatif effectué sur des feuilles de *Cydonia vulgaris* a donné pour les feuilles fraîches et pour les feuilles sèches une coagulation pratiquement simultanée.

Le broyage et l'expression de tissus peu aqueux ne fournit pas toujours le jus nécessaire à la recherche ; il faut alors ajouter un peu d'eau au moment du broyage. Certains tissus très aqueux (feuilles jeunes, fruits de *Cydonia japonica*, de *Sambucus nigra*, etc...) donnent au contraire un jus trop abondant qui est concentré dans le vide sulfurique pour rendre la recherche plus efficace. On peut aussi opérer sur un organe partiellement desséché.

Certaines feuilles broyées en présence d'eau ne fournissent qu'un liquide visqueux, filant, déjà presque coagulé. Nous

en déduisons qu'il existe dans ces organes à la fois de la pectine et de la pectase et que la rencontre de ces 2 éléments provoque une coagulation immédiate. Dans les fruits de *Cratægus*, la coagulation a lieu après quelques minutes et il est possible de vérifier séparément la présence de pectine et de pectase. Dans les autres cas, la recherche de la pectase ne peut être faite que sur un jus dilué et le résultat n'est pas toujours positif (feuilles de *Prunus Pissardi*).

Pectinase. — C'est un autre ferment qui provoque la liquéfaction du coagulum formé par la pectase, avec nouvelle production de sucre réducteur. Nous avons signalé sa présence probable dans les cas où la coagulation des solutions pectiques a été suivie d'une liquéfaction partielle, d'ailleurs plus ou moins rapide.

Si l'action de la pectinase est plus rapide que celle de la pectase, nous n'observons aucune coagulation (BOURQUELOT) [12]. Cela peut expliquer l'échec de notre méthode dans les cas où la présence de pectase était présumée : une réaction négative doit faire penser à la coexistence de pectase et pectinase.

Recherche de la pectine.

Il suffit de faire agir un liquide provenant du traitement de la plante par l'eau, sur une solution de pectase, dans les conditions précisées ci-dessus. Le tourteau d'un organe traité par l'alcool est chauffé pendant 1 heure avec 10 fois son poids d'eau bouillante. La liqueur obtenue, passée sur coton hydrophile est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse.

Nous utilisons pour pectase le jus filtré de feuilles de Sureau (mai). Celui-ci renferme en effet une pectase très active provoquant la coagulation de la pectine pure dans les conditions habituelles en moins de 10 minutes (sans alcalinisation, la coagulation commence après 25' ; elle est totale en 50'). Remarquons que les pétioles du Sureau sont

moins riches en pectase et que le jus concentré des fruits n'a donné lieu à aucune coagulation.

Un essai-témoin dans lequel la solution supposée pectique est remplacée par de l'eau distillée ne doit pas coaguler au bout de 4 ou 5 jours.

Nous faisons également agir sur la solution pectique les différents réactifs essayés par M. JAVILLIER pour caractériser la pectine de coing [59].

SUR LA DESSICCATION DES PLANTES A ACIDE CYANHYDRIQUE

Des feuilles de *Pangium edule* (Flacourtiée) envoyées par le Jardin Botanique de Buitenzorg (Java) ne contenaient plus trace d'acide cyanhydrique quand elles sont parvenues à notre laboratoire. A l'état frais, leur teneur est pourtant très élevée. Des feuilles de Laurier-cerise laissées dans une armoire pendant 3 ans n'en renferment plus que 0.024 pour 100 gr. sec, soit 0.007 pour 100 gr. frais.

Que devient l'acide cyanhydrique ainsi disparu ? On pourrait croire qu'une lente hydrolyse de l'hétéroside au cours de la dessiccation le libère peu à peu, et qu'il se volatilise en faible quantité dans l'atmosphère. Nous avons démontré qu'il n'en est pas ainsi :

100 gr. de feuilles fraîches de Laurier-cerise (décembre) renfermant 0.097 de HCN sont placées dans un grand bocal mis lui-même à l'étuve à 33°. Une double tubulure permet de faire circuler, à l'aide d'une trompe, un courant d'air continu dans le flacon. L'air qui en sort barbote dans une solution alcaline capable d'arrêter l'acide cyanhydrique qu'il pourrait contenir. Donc, si les feuilles en dégagent en séchant, nous le retrouverons dans cette solution et nous pourrons le doser.

Après 60 h., les feuilles sont sèches : elles ont perdu 65 % de leur poids et ont dégagé 0.0027 d'acide cyanhydrique (entraîné au début de la dessiccation). Les feuilles sèches n'en contiennent plus que 0.018 (exprimé pour 100 gr. frais). 0.077 d'acide cyanhydrique sont donc disparus sans que nous sachions par quelle réaction ils ont été transformés.

La même expérience a été faite sur des feuilles de *Passiflora cærulea* (décembre) renfermant 0.054 d'acide cyanhydrique pour 100 gr. frais. Après 60 h. à l'étuve, elles ont perdu 74 % de leur poids et n'ont dégagé aucune trace d'acide cyanhydrique. Elles contiennent encore 0.032 de HCN, ce qui représente une diminution de 0.022. Enfin, dans les mêmes conditions, des feuilles de *Nandina domestica* n'ont dégagé qu'une faible quantité de HCN, très inférieure à celle qu'elles ont perdue.

Si avant de soumettre les feuilles de Laurier-cerise à la dessiccation, nous les laissons 2 h. dans la vapeur d'éther, elles seront plasmolysées et dégageront alors la plus grande partie de leur acide cyanhydrique (0.058).

En résumé, l'acide cyanhydrique perdu par la dessiccation n'est pas dégagé dans l'atmosphère, sauf en cas de plasmolyse des tissus.

La perte d'acide cyanhydrique varie suivant les plantes et les conditions de la dessiccation.

Des feuilles de *Cotoneaster bacillaris* (octobre 1936) contenant 0.115 de HCN (coeff. de dist. 0.29) ont été réparties en lots identiques de 25 gr.

Mises dans le vide sulfurique, elles sont sèches en 48 h., perdent 66 % de leur poids et renferment encore 0.107 de HCN. Mises sur le radiateur, elles sont sèches en 5 jours et en renferment 0.108. Ces feuilles sèches conservées dans l'armoire n'en fournissent plus que 0.089 après 16 mois ; il y a donc une lente diminution qui s'explique par l'influence des diastases agissant à la faveur de l'humidité de l'air, si légère soit-elle.

Les feuilles mises à sécher à la température ordinaire (18°) perdent 64 % de leur poids en 2 jours et contiennent encore 0.107 de HCN ; au bout de 2 mois, la perte en eau est de 66 % et la teneur en HCN, 0.087. Un autre lot, mis dehors, sous abri, a perdu 56 % de son poids en 12 jours et renferme 0.084 de HCN. Après 2 mois d'exposition aux intempéries de l'automne, les feuilles ont encore fourni 0.028 d'acide

cyanhydrique, ce qui montre une faible activité diastasique rarement constatée dans d'autres espèces.

Des essais analogues ont été faits avec des feuilles de Laurier-cerise (décembre 1936) renfermant 0.113 de HCN (coeff. de dist. 0.88). Dans le vide sulfurique, en 2 jours, elles perdent 71.5 % d'eau et conservent 0.075 de HCN. A l'étuve à 33°, après 3 jours, elles perdent la même quantité d'eau mais ne gardent que 0.040 de HCN. A la température du laboratoire, après 8 jours, la perte en eau est de 66,5 % et elles fournissent 0.052 de HCN. Laissées sur la fenêtre, exposées aux intempéries, elles perdent la totalité de leur acide cyanhydrique en moins d'un mois.

Les feuilles de Laurier-cerise perdent donc plus facilement leur acide cyanhydrique que celles du *Cotoneaster bacillaris* : remarquons que le coeff. de dist. des premières est beaucoup plus élevé que celui des secondes.

En général, le meilleur mode de dessiccation est l'emploi du vide sulfurique mais il fait encore perdre 33 % de l'HCN pour le Laurier-cerise (7 % pour le *Cotoneaster bacillaris*). La dessiccation à l'étuve, généralement moins bonne, est cependant supérieure à la dessiccation à la température ordinaire : pour des feuilles d'*Amygdalus nana* (avril) contenant 0.120 de HCN, la première leur a laissé 0.042, la seconde 0.010.

Le tableau ci-dessous indique, pour les feuilles de quelques plantes, la teneur en acide cyanhydrique à l'état frais et à l'état sec, la dessiccation ayant eu lieu à la température de 18° pendant 8 jours (achevée par un séjour de quelques heures à l'étuve à 33°).

	Date de récolte	HCN % frais	Coeff. de dist.	Perte en eau	HCN res- tant	Coeff. de dist.
<i>Amygdalus nana</i>	avril	0.180	0.82	68 %	0.035	0.76
<i>Persica Davidiana</i>	mai	0.198	0.72	74 %	0.025	0.65
<i>Prunus laurocerasus</i> ...	juin	0.226	0.89	74 %	0.011	0.80
<i>Pirus aucuparia</i>	avril	0.054	0.80	72 %	0.025	0.75
<i>Stranvæsia undulata</i> ...	août	0.103	0.57	59 %	0.093	0.30
<i>Cotoneaster bacillaris</i> ..	juin	0.084	0.78	66 %	0.050	0.38
— <i>salicifolia</i> ..	juin	0.045	0.90	54 %	0.032	0.60

La diminution est donc particulièrement forte pour les jeunes feuilles de Laurier-cerise qui ont perdu 95 % de leur HCN. En général, la perte est plus importante pour les feuilles riches en HCN et dont le coeff. de dist. est élevé. La dessiccation s'accompagne d'une diminution du coefficient de distillation.

Une diminution analogue a été constatée dans les rameaux (*Prunus triloba*, *Cotoneaster salicifolia*). Dans les fruits et graines, la diminution est plus faible : des fruits tombés de *Stranvæsia undulata*, des fruits secs de *Cotoneaster salicifolia* avaient conservé la presque totalité de leur HCN ; le tourteau d'amandes amères, laissé en lieu sec, ne perd pas son amygdalosite après plusieurs années.

DEUXIÈME PARTIE

SUR LA CHIMIE DES HÉTÉROSIDES DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE

I. — AMYGDALOSIDE : $C^{20}H^{27}NO^{11}$

Nous l'avons extrait du tourteau d'amandes amères par la méthode de BRIDEL et DESMAREST [18]. Le produit obtenu a été purifié par 4 cristallisations dans l'alcool à 90°. L'amygdaloside cristallisé dans l'eau a été préparé en projetant 15 gr. d'amygdaloside dans 60 cm³ d'eau bouillante ; la dissolution est rapide ; il suffit de refroidir ensuite par un courant d'eau.

L'amygdaloside pur subit une 1^{re} fusion à 130°, puis résiste sur le bloc Maquenne jusqu'à 220° qui est le vrai point de fusion.

Eau et alcool de cristallisation. — L'amygdaloside cristallisé dans l'eau a été desséché dans l'appareil de BOUILLOT [10], dans le vide, à 75° pendant 2 heures puis à 90° pendant 2 autres heures (jusqu'à poids constant). Il a perdu 10.52 % de son poids

(poids hydraté : 0.9842 ; anhydre : 0.8807)

ce qui correspond à la présence de 3 H²O. Ce fait a été signalé par LIEBIG et WOEHLER en 1837 [66]. En 1 h. à 75°, l'amygdaloside avait seulement perdu 2 H²O ; la 3^e molé-

cule, plus difficile à éliminer, a nécessité l'élévation de la température à 90°.

L'amygdaloside cristallisé dans l'alcool a été desséché dans l'appareil de BOUILLLOT, à 72°, jusqu'à poids constant (4 heures) : il a perdu 4.79 % de son poids :

(poids initial : 0.9708 ; final : 0.9243)

En 2 h. à 90°, la perte est plus élevée : 8.36 %.

(poids initial : 0.3529 ; anhydre : 0.3234).

La différence $8.36 - 4.79 = 3.57$ %, c'est-à-dire la perte de poids due à l'élévation de température, correspond sensiblement à 1 molécule d'eau. Celle-ci est difficile à éliminer et l'amygdaloside anhydre exposé à l'air la reprend rapidement.

En distillant une solution aqueuse d'amygdaloside cristallisé dans l'alcool, nous constatons la présence d'alcool dans le distillat (réactions de l'iodoforme et du benzoate d'éthyle). L'amygdaloside renferme donc de l'alcool de cristallisation.

Le dosage de cet alcool a été effectué par la méthode de NICLOUX [69] : oxydation de l'alcool par le bichromate de potassium en milieu sulfurique, au-dessous de 100°, dosage de l'excès de bichromate par addition d'excès de sulfate ferreux et titrage par le permanganate de potassium. 0 gr. 9569 d'amygdaloside sont dissous dans 180 cm³ d'eau : cette solution est distillée, avec colonne de Vigreux, jusqu'à obtention de 60 cm³ ; les 30 cm³ suivants servent à vérifier que la totalité de l'alcool était passée dans la 1^{re} portion. La technique de NICLOUX a donné pour résultat 0.046 d'alcool, soit 4.80 %, ce qui correspond justement à la perte de poids (4.79 %) de l'amygdaloside desséché à l'étuve de BOUILLLOT à 72°.

L'amygdaloside cristallisé dans l'alcool à 90° renferme donc 4.79 % d'alcool et 3.57 % d'eau. La molécule-gramme d'amygdaloside (457 gr.) cristallise donc avec 23 gr. 8

d'alcool et 17 gr. 8 d'eau, c'est-à-dire avec 1/2 molécule d'alcool et 1 molécule d'eau.

Nous avons vérifié ces résultats en déterminant l'amygdaloside pur anhydre contenu dans chacun des 2 échantillons étudiés. Pour cela, nous avons eu recours au dosage de l'azote par la méthode de DUMAS. La masse moléculaire M d'une substance azotée est donnée par la formule :

$$M = \frac{m \times 76 \times 11.13 \left(1 + \frac{t}{273} \right)}{v \cdot h.}$$

v étant le volume d'azote obtenu à la température t et à la pression h, à partir d'une prise d'essai m.

Avec l'amygdaloside cristallisé dans l'eau, nous avons obtenu M = 509.5

$$(m = 0.9755 ; v = 23 \text{ cm}^3 ; t = 21 ; h = 75.2) ;$$

le poids moléculaire théorique est $\text{C}^{20}\text{H}^{27}\text{NO}^{11} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = 511$.

Avec l'amygdaloside cristallisé dans l'alcool, M = 496.8

$$(m = 0.615 ; v = 14 \text{ cm}^3 ; t = 19.5 ; h = 75.8) ;$$

le poids moléculaire théorique est

$$\text{C}^{20}\text{H}^{27}\text{NO}^{11} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2 \text{C}^3\text{H}^5\text{OH} = 498.$$

Avec l'amygdaloside anhydre, nous avons obtenu M = 456,0 (théorique 457).

$$(m = 0.6176 ; v = 16 \text{ cm}^3 ; t = 20.5 ; h = 76).$$

Pouvoir rotatoire. — En solution à 4 %, l'amygdaloside cristallisé dans l'eau a pour pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D = -34^{\circ}8$.

$$(p = 0.4159 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -2^{\circ}54').$$

et l'amygdaloside cristallisé dans l'alcool, $\alpha_D = -35^{\circ}7$

$$(p = 0.4132 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -2^{\circ}57')$$

Le pouvoir rotatoire calculé pour le produit anhydre est égal à $-38^{\circ}9$. Devenu compact par la dessiccation, il est difficile à dissoudre et donne en effet $\alpha_D = -39^{\circ}$.

$$(p = 0.4350; v = 10; l = 2; \alpha = -3^{\circ}24').$$

L'indice de réduction enzymolytique est de 490.

Isomérisation. — Des solutions d'amygdalosite abandonnées dans des flacons à la température ordinaire voient leur pouvoir rotatoire augmenter :

Initial : $\alpha =$	$-2^{\circ}58'$	Après 4 mois	$-3^{\circ}53'$
Après 13 jours	$-3^{\circ}8'$	5 —	$-3^{\circ}57'$
1 mois	$-3^{\circ}23'$	7 —	$-3^{\circ}59'$
2 —	$-3^{\circ}42'$	9 —	$-4^{\circ}1'$
3 —	$-3^{\circ}49'$	12 —	$-4^{\circ}1'$

Le pouvoir rotatoire initial ($\alpha = -2^{\circ}58'$) correspond à l'amygdalosite ; le pouvoir rotatoire final atteint après 9 mois correspond à l'isoamygdalosite ($\alpha_D = -52^{\circ}8$).

Cette isomérisation est plus lente à 0° : dans ce cas, après 15 jours, l'augmentation n'est que de $4'$ ($\alpha = -3^{\circ}2'$). Elle est plus rapide à l'étuve à 33° :

Initial : $\alpha =$	$-2^{\circ}58'$	Après 4 mois	$-4^{\circ}25'$
Après 10 jours	$-3^{\circ}52'$	5 —	$-4^{\circ}31'$
1 mois	$-4^{\circ}4'$	6 —	$-4^{\circ}35'$
2 —	$-4^{\circ}13'$	7 —	$-4^{\circ}38'$
3 —	$-4^{\circ}21'$	9 —	$-4^{\circ}53'$
		1 an	$-4^{\circ}58'$

La déviation observée après 1 an correspond à un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -65^{\circ}2$ et celui-ci n'a sans doute pas atteint son maximum. La transformation dépasse donc le stade isoamygdalosite.

Au bain-marie bouillant, l'augmentation de pouvoir rotatoire est beaucoup plus rapide (après 1/2 heure $\alpha_D \neq -49^{\circ}$) ; le pouvoir rotatoire final est voisin de -60° et n'augmente pas au delà.

A température égale, plus le verre des flacons est alcalin, plus l'augmentation est rapide. Si l'alcalinité est neutralisée par addition de 0.001 d'acide citrique, le pouvoir rotatoire n'augmente plus sensiblement.

Pour préciser ces résultats, nous avons préparé des solutions-tampons de pH déterminés à l'aide de PO^4HNa^2 et $\text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$ (DENIGÈS) [28]. Pour cela, des solutions contenant des quantités doubles des sels ci-dessus sont additionnées de volumes égaux d'une solution d'amygdaloside à 4 %. Les solutions obtenues sont chauffées en tubes scellés au bain-marie bouillant pendant 1/2 h., 1 h., 2 h.

A une même température, l'isomérisation dépend du pH et du temps de chauffe. Elle augmente avec le pH. A pH = 4.6, elle est commencée en 1/2 h. à 100°; à pH = 7, elle est de 66 %; à pH = 8.6, elle est de 80 %. Elle augmente également avec la durée de chauffe : en 1/2 h. à pH = 6, elle est de 45 %; en 1 heure, elle est de 55 % et en 2 heures, de 65 %.

Le pouvoir rotatoire initial de toutes nos solutions ($\alpha = -1^{\circ}29'$) correspond au pouvoir rotatoire spécifique de l'amygdaloside : $\alpha_D = -40^{\circ}$. Le pouvoir rotatoire de ces solutions après isomérisation ($\alpha \neq -2^{\circ}13'$) correspond à un pouvoir rotatoire $\alpha_D \neq -60^{\circ}$. Il est différent de celui de l'isoamygdaloside ($\alpha_D = -52^{\circ}$).

TABLEAU I.

pH	4.6	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8	8.6
Amygdaloside Initial $\alpha = -1^{\circ}29'$:									
Après 1/2 h.	$-1^{\circ}31'$	$-1^{\circ}33'$	$-1^{\circ}37'$	$-1^{\circ}49'$	-2°	$-2^{\circ}2'$	$-2^{\circ}2'$	$-2^{\circ}4'$	$-2^{\circ}5'$
— 1 h.	$-1^{\circ}34'$	$-1^{\circ}37'$	$-1^{\circ}44'$	$-1^{\circ}54'$	$-2^{\circ}2'$	$-2^{\circ}3'$	$-2^{\circ}3'$	$-2^{\circ}2'$	$-2^{\circ}7'$
— 2 h.	$-1^{\circ}39'$	$-1^{\circ}40'$	$-1^{\circ}48'$	$-1^{\circ}59'$	$-2^{\circ}4'$	$-2^{\circ}6'$	$-2^{\circ}8'$	$-2^{\circ}12'$	$-2^{\circ}13'$
Amygdonitrileglucoside $\alpha = -53'$:									
Après 1/2 h.	$-1^{\circ}1'$	$-1^{\circ}9'$	$-1^{\circ}12'$	$-1^{\circ}30'$	$-1^{\circ}48'$	$-1^{\circ}47'$	$-1^{\circ}48'$	$-1^{\circ}46'$	$-1^{\circ}47'$
Sambunigroside $\alpha = -1^{\circ}54'$:									
Après 1/2 h.	$-1^{\circ}48'$	$-1^{\circ}37'$	$-1^{\circ}29'$	$-1^{\circ}24'$	$-1^{\circ}20'$	$-1^{\circ}18'$	$-1^{\circ}22'$	$-1^{\circ}21'$	$-1^{\circ}20'$

La vitesse d'isomérisation ne présente aucun palier correspondant à l'isoamygdaloside : celui-ci ne serait qu'un mélange de (d + l) amygdalosides. Nous avons séparé ces 2 constituants : le l amygdaloside cristallise dans l'alcool à 90° ; son isomère droit, plus soluble, cristallise dans l'alcool absolu.

Pour préparer l'isoamygdaloside, M. HÉRISSEY [55] laisse pendant 12 h. à 25° une solution d'amygdaloside dans la baryte N/200. Si on abandonne plus longtemps l'amygdaloside au contact de l'alcali, le stade isoamygdaloside est dépassé et celui-ci est transformé. Cela explique peut-être le caractère hygroscopique attribué à tort par CALDWELL et COURTAULD à l'isoamygdaloside. En réalité, ces auteurs avaient observé le d-amygdaloside qui effectivement est hygroscopique. KRIEBLE [63] a vérifié que celui-ci correspond à l'acide phénylglycolique droit.

Le « *d-amygdaloside* » préparé par action de la baryte N/200 sur l'amygdaloside, au bain-marie bouillant, jusqu'à pouvoir rotatoire constant, est obtenu par cristallisation dans l'alcool absolu. Il est très soluble dans l'alcool à 95° et dans l'eau (solution aqueuse opalescente). 100 cm³ d'éther n'en dissolvent que 0.01, et 100 cm³ d'ester acétique anhydre 0.007, à 18°. Son point de fusion n'est pas net (180 à 190°) ; il commence à se décomposer vers 200°. Il ne donne pas de coloration rouge avec SO⁴H². Sous l'action de l'émulsine, il y a formation de sucre réducteur sans que l'hydrolyse soit totale et l'acide cyanhydrique n'est libéré qu'en quantité insignifiante (indice trouvé 378). Nous sommes donc en présence d'une substance dans laquelle le radical nitrile a subi une tautomérisation : il est possible qu'il s'agisse d'un mélange car son pouvoir rotatoire varie de quelques degrés suivant la méthode de préparation.

Sous l'action de la levure de brasserie, cette substance voit son pouvoir rotatoire diminuer, avec production de sucre réducteur. La méthode au sable n'ayant pas permis d'extraire le monoglucoside résultant de cette fermentation, un essai biochimique à l'émulsine nous a donné un indice égal à 268, c'est-à-dire voisin de celui du sambunigro-

side (281). Toutefois, l'acide cyanhydrique libéré est presque nul. Le liquide résiduel additionné de baryte et distillé de nouveau a permis de caractériser l'ammoniaque (réactif de Nessler) et de la doser : la totalité de l'azote cyanhydrique était passée à l'état ammoniacal.

Ce monoglucoside est probablement au sambunigroside ce que le diglucoside correspondant est au d-amygdalosite : dans les 2 cas, le radical nitrile a été transformé par l'action des alcalis, mais l'action de l'émulsine et celle de la levure de brasserie prouvent que le groupement glucidique reste inchangé.

Ces résultats sont conformes aux conclusions de KRIEBLE [63] et de SMITH [90].

En résumé, l'isomérisation de l'amygdalosite peut se faire *sans l'influence d'un alcali*, en milieu neutre ou même légèrement acide. Elle dépasse le terme isoamygdalosite pour conduire au d-amygdalosite avec transformation ultérieure du groupement nitrile.

Conséquence. — Dans les manipulations effectuées en vue d'extraire l'amygdalosite des plantes, tout agent susceptible d'élever le pH des solutions peut provoquer une isomérisation partielle. Les colatures provenant du traitement des amandes amères ont un pH voisin de 4. Dans ces conditions, leur distillation à 80° ne produit pas d'isomérisation sensible. L'addition d'une assez grande quantité de carbonate de calcium pour neutraliser l'acidité élève suffisamment le pH pour provoquer une isomérisation rapide et totale. Une telle colature contenant du CO^3Ca et devant fournir au moins 100 gr. d'amygdalosite n'a jamais donné lieu à la moindre cristallisation et l'indice par action de l'émulsine a été de 379 (d-amygdalosite = 373).

Après 1 h. au bain-marie bouillant, une solution d'amygdalosite contenant un excès de CO^3Ca voit son pouvoir rotatoire passer de -40° à $-56^\circ 5$, ce qui correspond à une isomérisation de 80 %.

Remarquons en outre que le CO^3Ca est assez alcalin pour transformer également les sucres :

Une solution de glucose à 10 % contenant un excès de

CO^3Ca , chauffée 1 h. au bain-marie bouillant jaunit légèrement et son pouvoir rotatoire diminue (α initial : $+10^\circ 29'$; final : $-5^\circ 36'$). Il en est de même du lactose (α initial $+10^\circ 25'$; final $+8^\circ 10'$). Le saccharose n'est pas transformé.

L'emploi du carbonate de chaux n'est donc pas à conseiller ; il nécessite des précautions.

Action du sous-acétate de plomb. — Nous avons examiné l'action du sous-acétate de plomb sur le pouvoir rotatoire de l'amygdalosite. En solution à 1,7 % dans le sous-acétate pur, il a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -4.5$ au moment de la dissolution. Celui-ci augmente ensuite fortement, passe par un maximum ($\alpha_D \neq 52^\circ$), puis diminue pour se stabiliser après plusieurs mois à -35° .

Initial	$\alpha = -9'$
Après 8 h.	$-16'$
1 jour	$-24'$
5 —	$-1^\circ 2'$
8 —	$-1^\circ 17'$
14 —	$-1^\circ 30'$
21 —	$-1^\circ 40'$
35 —	$-1^\circ 39'$
50 —	$-1^\circ 34'$
2 mois	$-1^\circ 30'$
3 —	$-1^\circ 24'$
8 —	$-1^\circ 11'$
20 —	$-1^\circ 11'$

Dans un mélange de 75 % de sous-acétate de plomb et 25 % d'eau, le pouvoir rotatoire initial est de -11° . Il augmente, atteint un maximum $\neq -58^\circ$ au bout d'un mois, puis diminue.

Dans un mélange à parties égales de sous-acétate de plomb et d'eau, le pouvoir rotatoire initial est de -19° , il augmente ensuite jusqu'à -62° environ, puis diminue.

Dans un mélange à 25 % de sous-acétate de plomb, il est de -27° , atteint son maximum -68° , puis diminue pour se stabiliser vers -54° .

Ces variations de pouvoir rotatoire sont activées par le chauffage : à 60°, la solution d'amygdalosite dans le sous-acétate pur atteint son maximum en moins d'une heure.

L'amygdalosite a donc dans le sous-acétate de plomb un pouvoir rotatoire spécifique très faible, ce qui peut introduire une légère erreur dans la lecture des déviations dans les essais biochimiques. L'alcalinité du sous-acétate de plomb isomérisé ensuite probablement l'amygdalosite mais nous ignorons à quoi correspond le retour vers la gauche observé ultérieurement.

Le « d-amygdalosite » a également dans le sous-acétate un pouvoir rotatoire plus faible que dans l'eau (— 14° au lieu de — 59°). Dans des mélanges de sous-acétate et d'eau, les pouvoirs rotatoires sont intermédiaires entre — 14° et — 59°. Ils diminuent lentement dans les solutions abandonnées.

Remarques sur l'hydrolyse de l'amygdalosite. —

I. La rhamnodiastase hydrolyse lentement l'amygdalosite mais la quantité de sucre réducteur formée au début de la réaction est inférieure à la quantité théorique ($SR/HCN < 13.3$).

10 gr. d'amygdalosite sont dissous dans 500 cm³ d'eau, additionnés de 5 gr. de rhamnodiastase et mis à l'étuve à 33°. Après 10 jours, les résultats sont les suivants :

$$\begin{array}{lll} \alpha_1 = -1^{\circ}32' & \Delta\alpha_r = 48' & HCN = 0.032 \\ \alpha_r = -46' & \Delta SR_r = 0.301 & SR/HCN = 9.3 \\ & Ir = 410 & \end{array}$$

Le biose qui doit se détacher de la molécule d'amygdalosite au début de l'hydrolyse n'a pas pu être extrait.

II. La levure de brasserie sépare une molécule de glucose et transforme l'amygdalosite en amygdonitrileglucoside (FISCHER) [40]. Nous avons pensé à l'utilisation de cette fermentation dans les essais biochimiques, après l'action de l'invertine, pour faciliter la recherche de l'amygdalosite. Cependant, l'action de la levure, déjà lente et incom-

plète avec une solution pure d'amygdaloside devient tout à fait incertaine dans le liquide complexe d'un essai biochimique.

II. — AMYGDONITRILEGLUCOSIDE : $C^{14}H^{17}NO^6$

L'amygdonitrileglucoside qui a servi aux recherches chimiques et diastatiques a été retiré des rameaux de *Cotoneaster bacillaris* et des fruits de *C. salicifolia*. Ces organes, que nous avons pu obtenir en quantité suffisante, en contiennent environ 0.6 % et l'extraction par la méthode au sable donne un rendement satisfaisant.

Le produit obtenu a été purifié par 2 cristallisations dans l'ester acétique additionné d'éther sec.

Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse à 2 % est $\alpha_D = -25.2$ ($p = 0.2015$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1.01'$).

Son point de fusion, voisin de $+141^\circ$ (au bloc Maquenne) n'est pas net. Ce fait a été signalé par M. H. HÉRISSEY [56] et observé par M^{lle} COLLOT qui en recherche la cause.

Isomérisation en prulaurasoside. — Le pouvoir rotatoire des solutions d'amygdonitrileglucoside abandonnées à la température ordinaire augmente peu à peu pour atteindre le pouvoir rotatoire du prulaurasoside.

Nous avons effectué des expériences d'isomérisation dans des milieux de pH déterminés, comme pour l'amygdaloside (tableau I, p. 65). Ici encore, le pH et la température sont les 2 facteurs qui influent sur la vitesse d'isomérisation. A pH = 4.6, l'isomérisation est de 16 % en 1/2 h. à 100° ; à pH = 6.5, elle est totale pendant ce même temps. Le pouvoir rotatoire initial de nos solutions ($\alpha = -53'$) correspond au pouvoir rotatoire spécifique de l'amygdonitrileglucoside $\alpha_D = -26^\circ$. Le pouvoir rotatoire final ($\alpha = -1.048'$) correspond au pouvoir rotatoire spécifique du prulaurasoside $\alpha_D = -52.5$. L'isomérisation s'arrête à ce stade. Une durée de chauffage plus prolongée ne fait plus varier le pouvoir rotatoire : le prulaurasoside est très stable.

Conséquence. — Au cours des opérations nécessitées par

l'extraction de l'amygdonitrileglucoside des végétaux, celui-ci doit subir un début d'isomérisation. Le pH d'une teinture alcoolique de feuilles de Laurier-cerise, examiné au moment de la stabilisation à l'aide de matières colorantes était compris entre 4 et 4.6 (zone de virage du bleu de bromophénol). Dans ces conditions, un chauffage prolongé peut provoquer une isomérisation partielle.

L'addition de carbonate de calcium à cet alcool élève son pH et l'isomérisation devient inévitable. Toutefois, les liquides résultant du traitement des plantes sont des solutions-tampons et pour modifier leur pH, il est nécessaire de leur ajouter une assez grande quantité de CO^3Ca . Une telle solution, de pH = 5, rouge avec le rouge de méthyle ne jaunit pas par addition d'une petite quantité de CO^3Ca : son pH ne s'élève donc pas à 6. C'est pourquoi l'utilisation du carbonate de calcium n'empêche pas toujours l'obtention de l'amygdonitrileglucoside.

Les solutions déféquées n'ont pas le même pouvoir fixateur vis-à-vis du pH : l'addition de CO^3Ca à la liqueur obtenue après passage de l'hydrogène sulfuré ou aux liqueurs estero-acétiques élève rapidement leur pH : dans ce cas, l'isomérisation risque fort d'être totale.

M. H. HÉRISSEY a extrait le prulaurasoside des feuilles de *Prunus laurocerasus* [51] et de *Cotoneaster microphylla* [54], mais au cours des opérations, du carbonate de calcium a été ajouté à 2 reprises (à la stabilisation et après l'épuisement par l'ester acétique), favorisant ainsi l'isomérisation. La méthode au sable appliquée à ces 2 plantes fournit l'amygdonitrileglucoside (voir 3^e Partie). Toutefois, celui-ci n'est pas exempt de prulaurasoside, et il en est de même dans la plupart de nos extractions. La présence de ces deux isomères est justifiée par nos résultats précédents. Si dans de nombreux cas, nous n'avons pas trouvé le prulaurasoside à côté de l'amygdonitrileglucoside, il faut peut-être en voir la cause dans sa plus grande solubilité : il reste dans les eaux-mères et peut passer inaperçu.

Une petite quantité de prulaurasoside préexiste-t-elle

dans les végétaux ? Il est impossible de le démontrer car toute tentative d'extraction nécessite le chauffage et provoque donc des risques d'isomérisation. L'épuisement de la poudre de plante sèche, au Soxhlet, ne soumet la solution hétérosidique qu'à la température de l'éther bouillant (35°), mais la purification de l'extrait éthéré ne peut se faire sans l'intervention de la chaleur (dissolution et cristallisation) ou même d'une élévation de pH (défécation). Les feuilles de *Prunus laurocerasus* var. *camelliæfolia* ainsi traitées n'ont donné qu'une proportion très faible de prulaurasoside. D'ailleurs, l'utilisation du matériel d'étude sec n'est pas à l'abri de toute critique, la composition glucidique pouvant varier au cours de la dessiccation.

La défécation plombique ne provoque pas d'isomérisation sensible de l'amygdonitrileglucoside si le contact de l'extrait de Saturne n'est pas trop prolongé.

La méthode biochimique appliquée aux plantes renfermant de l'amygdonitrileglucoside donne par l'émulsine des indices compris entre 517 (indice théorique de l'amygdonitrileglucoside) et 357 (indice théorique du prulaurasoside), montrant ainsi une isomérisation partielle ou totale, toujours totale après addition suffisante de CO^3Ca . Nous avons même souvent obtenu des indices voisins de 357 pour des organes dont nous avons extrait l'amygdonitrileglucoside pur : nous ne saurions préciser la cause de cette anomalie.

III. — SAMBUNIGROSIDE : $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{NO}^6$

Il a été extrait des feuilles de *Sambucus nigra*, par BOURQUELOT et DANJOU [14] : c'est donc à cette plante que nous nous sommes adressés pour en obtenir.

Préparation. — Tous les Sureaux ne sont pas également riches en acide cyanhydrique. Un échantillon du Jardin des Plantes en contenait 0.003 pour 100 gr. de feuilles, au début de la floraison (mai) ; en septembre, la recherche a été négative. Une dizaine de pieds, trouvés dans le bois de Vincennes, ont été examinés en mars et ont

donné des teneurs comprises entre 0.004 et 0.017 (BOURQUELOT et DANJOU ont trouvé 0.016).

1 kgr. de feuilles cueillies le 24 mars sur le pied le plus riche subissent aussitôt le double traitement habituel à l'alcool à 80°. Les feuilles sont exprimées après chaque traitement et les teintures sont distillées pour en retirer l'alcool. La liqueur aqueuse restante, riche en chlorophylle est passée à travers une chaussette, puis agitée à 3 reprises à l'éther. Il suffit ensuite d'incorporer le liquide rouge obtenu à 500 gr. de sable et d'épuiser celui-ci par l'éther hydraté, au Soxhlet. Nous n'avons pas obtenu de cristallisation, même après un repos prolongé de la liqueur éthérée. L'extrait amorphe, soumis à la défécation plombique a donné une liqueur claire incolore, fortement lévogyre, devant contenir environ 1 gr. 2 de sambunigroside. Celle-ci évaporée à sec dans le vide sulfurique laisse 2 gr. 2 d'extrait amorphe. Repris par l'ester acétique *anhydre*, il a donné lieu à une cristallisation après addition d'éther *sec*. Les cristaux recueillis, purifiés par une cristallisation dans un mélange d'ester acétique et d'éther fondent à 150° et ont pour pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D^{20} = -76^\circ$ ($p = 0.1014$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1^\circ 32'$). C'est du sambunigroside : comme l'amygdonitrileglucoside, il cristallise par évaporation totale de sa solution aqueuse pure.

Les eaux-mères concentrées ont fourni des cristaux qui, séchés, ont un pouvoir rotatoire voisin de -60° . Ceux-ci fournissent par action de l'émulsine une quantité d'acide cyanhydrique correspondant au monoglucoside pur : nous en déduisons qu'il s'agit d'un mélange de sambunigroside et de prulaurasoside, justifié d'ailleurs par la facilité d'isomérisation du sambunigroside.

Comme BOURQUELOT et DANJOU, nous avons constaté que les feuilles de Sureau sont pauvres en émulsine : mâchées, elles n'ont pas de saveur cyanhydrique ; leur coefficient de distillation est nul en mars : ce fait n'a été constaté dans les feuilles d'aucune espèce de Rosacée au printemps. C'est à cette particularité que nous devons la réussite de l'extraction ; celle-ci doit être faite en mars pour donner le

meilleur rendement et le plus de chances de succès ; en avril, l'acide cyanhydrique décroît déjà : une tentative d'extraction effectuée au début de mai sur 2 kgr. 500 de feuilles prélevées au même arbre a donné, par la même méthode, environ moitié moins d'hétéroside brut.

Isomérisation en prulaurasoside. — Nous avons effectué sur le sambunigroside, des essais identiques à ceux de l'amygdonitrileglucoside à l'aide des solutions-tampons de pH déterminés (tableau I).

A pH = 4,6, en 1/2 heure à 100°, l'isomérisation est commencée ; à pH = 5, elle est presque de 50 % ; à pH = 6,5, elle est totale après ce même temps. Le pouvoir rotatoire initial de nos solutions ($\alpha = -1^{\circ}54'$) correspond au pouvoir rotatoire spécifique du sambunigroside ($\alpha_D = -76^{\circ}$) ; le pouvoir rotatoire final ($\alpha = -1^{\circ}18'$) correspond au pouvoir rotatoire spécifique du prulaurasoside ($\alpha_D = -52^{\circ}$).

L'isomérisation du sambunigroside est donc aussi facile que celle de l'amygdonitrileglucoside et ne nécessite pas l'influence des alcalis. D'ailleurs, le pouvoir rotatoire des solutions de sambunigroside diminue lentement à la température ordinaire et cette diminution est plus rapide à l'étuve à 33°.

Conséquence. — Au cours des opérations destinées à l'extraction du sambunigroside, la durée du chauffage et l'élévation du pH doivent être réduites au minimum pour éviter l'isomérisation : la présence probable du prulaurasoside avec le sambunigroside du Sureau est due aux multiples traitements indispensables à l'extraction.

L'addition de CO^3Ca facilite ici encore l'isomérisation : en chauffant une solution de sambunigroside contenant un excès de CO^3Ca , au bain-marie bouillant pendant 1/2 h., la diminution de pouvoir rotatoire indique une isomérisation totale.

En résumé, pour l'extraction des hétérosides dérivés de l'acide phénylglycolique, l'addition de carbonate de calcium est *inutile* puisqu'ils sont résistants à l'hydrolyse acide ; elle est *nuisible* puisqu'ils sont facilement isomérisables.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE BIOCHIMIQUE DE QUELQUES ROSACÉES

I. — PRUNÉES

Prunus nana Stokes

(= *Amygdalus nana* L.) var. *flore rubro*.

Amandier nain à fleurs rouges.

Arbrisseau, haut de 1 m., à rameaux dressés, à feuilles obovales dentées, à fleurs roses, petites, solitaires, insérées tout le long des rameaux.

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Racines. — Un essai biochimique sur les racines de jeunes pieds, en mai, fournit 0.038 de HCN par action de l'émulsine. Le rapport SR/HCN = 10.2 montre que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul (tableau II).

Le coefficient de distillation des racines est sensiblement nul.

Un essai d'extraction, effectué par la méthode au sable sur 80 gr. de racines (juillet) donne une belle cristallisation en aiguilles légères et soyeuses. L'amygdonitrileglucoside est identifié par son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -22^\circ$) et la coloration rouge avec SO^4H^2 .

Rameaux. — Examinés en février, les rameaux de 1 an

sont très amers et les bourgeons ont une saveur cyanhydrique. Par essai biochimique, l'émulsine forme 0.045 de HCN ; le rapport SR/HCN = 7.5 et l'indice 510 correspondent à l'amygdonitrileglucoside.

Extraction. — Sur 280 gr. de jeunes rameaux en février, la méthode au sable donne des cristaux tapissant toute la paroi du ballon. Ceux-ci, purifiés par une cristallisation dans l'acétate d'éthyle ont un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -24^\circ$. Avec II gouttes de soude, ce pouvoir rotatoire double sensiblement ; il s'agit donc bien de l'amygdonitrileglucoside.

Dosages de HCN. — Effectués en 1939 sur les rameaux au cours de leur première année : résultats pour 100 gr. de plante :

25 avril, rameaux verts, de 10 cm. :	0.084 ;	coeff. de dist.	0.76
27 mai — — de 20-25 cm.	0.075	—	0.20
8 août — verts-grisâtres	0.024	—	0.20
15 nov. (après la chute des feuilles)	0.012	—	0.17
10 janvier	0.014	—	0.25
23 févr.	0.017	—	0.17
24 mai	0.008	—	0

Le maximum de HCN a donc lieu en avril : 0.084. Un mois plus tard, il y a une légère diminution qui s'accroît par la suite ; après un minimum en novembre, la teneur se relève légèrement jusqu'à la reprise de la végétation, puis diminue davantage.

En exprimant les résultats pour 100 rameaux, ceux-ci auraient leur maximum de HCN en mai. Le coefficient de distillation, très élevé dans les jeunes rameaux, diminue et devient nul après 1 an.

La teneur en HCN qui était 0.045 en février 1937 n'est que 0.017 en février 1939. Cette anomalie est peut-être due à des stades différents du développement des bourgeons ; les variations de HCN sont rapides et importantes au début du printemps.

Feuilles. — Elles contiennent en avril 0.85 de saccharose (indice 600) ; l'émulsine met en liberté 0.067 de HCN

et le rapport $SR/HCN = 7.0$ montre la présence d'amygdonitrileglucoside. La teneur 0.067 n'est pas quantitative.

Extraction. — Sur 200 gr. de feuilles en avril. Les colatures ont une odeur d'acide cyanhydrique mais la liqueur incorporée au sable contient encore 0.093 de HCN pour cent. Nous obtenons 2 rosaces de cristaux purs identifiés par leur point de fusion au bloc Maquenne (+ 145°) et leur pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -24^{\circ}2$

$$(p = 0.192; v = 10; l = 2; \alpha = -56').$$

Dosages de HCN. — Effectués en 1939, ils ont donné les résultats suivants exprimés pour 100 gr. de feuilles :

30 mars, limbes de 2 cm. $\times$ 0,5 cm. :	0.228 ;	coeff. de dist.	0.76
25 avril — 4-5 cm. $\times$ 1-1,2 cm.	0.207	—	0.87
27 mai — — — — —	0.192	—	0.84
12 juillet — 7-9 cm. $\times$ 2,5-4 cm.	0.101	—	0.71
7 sept. — — — — —	0.033	—	0.72
9 oct. — — — — —	0.010	—	0.50
17 oct. feuilles jaunissantes	0	—	0

Le maximum est obtenu avec les jeunes feuilles en mars : 0.228. Puis vient une légère diminution, mais 2 mois plus tard, elles en fournissent encore 0.192. La diminution s'accroît ensuite et en octobre, les feuilles jaunissantes n'en contiennent plus.

En exprimant les teneurs pour 100 feuilles, celles-ci contiennent en mars 0.007 de HCN, en avril 0.014, en juin 0.030, en septembre 0.011 ; le maximum a lieu en juin, c'est-à-dire au moment où les résultats exprimés pour 100 gr. de feuilles accusent déjà une forte diminution.

Le 1^{er} juin, nous avons cueilli séparément, sur le même pied, les feuilles les plus jeunes et les plus âgées. Les premières ont un limbe de 3,5 cm. $\times$ 0,8 cm. et un pétiole de 1 cm. ; elles pèsent 0 gr. 04 et fournissent 0.248 de HCN (coeff. de dist. 0.90). Les secondes ont un limbe de 7,5 cm. $\times$ 3,5 cm. et un pétiole de 2 cm. ; elles pèsent 0.28 et fournissent 0.110 de HCN (coeff. de dist. 0.75). Des feuilles de

grandeur et de poids intermédiaires renferment de 0.130 à 0.140 de HCN. Nous avons séparé, à l'aide de ciseaux, le limbe d'une part, le pétiole et la nervure principale d'autre part : 100 gr. de limbes contiennent 0.144 de HCN et 100 gr. de pétioles et nervures, 0.111.

L'immersion des feuilles entières (avril) dans l'eau froide toluénée pendant 6 jours provoque une forte diminution de leur HCN : initial 0.180 ; final 0.036. Résultats semblables en opérant sur des rameaux jeunes (mai). Si les feuilles sont préalablement incisées et contusées grossièrement au mortier, la diminution est moins forte :

initial 0.192 ; après 6 jours 0.127 ; après 12 jours 0.079 ; après 18 jours 0.077.

La teneur se stabilise et se maintient, même après 2 mois à 0.077 environ.

Si les feuilles sont broyées plus finement avant l'immersion, la diminution de HCN est encore plus faible : initial 0.192 ; après 20 jours 0.118.

Peut-être s'agit-il d'une disparition exclusive de l'hétéroside cyanogénétique par un processus différent de l'hydrolyse habituelle. L'acide cyanhydrique libre provenant d'une hydrolyse préalable due à l'immersion resterait tel quel dans le liquide.

Nous avons vu (p. 58) que le HCN des feuilles d'Amandier nain diminue fortement par la dessiccation ; la diminution est faible si au contraire, les feuilles sont conservées bien vivantes en trempant la base de leurs tiges dans l'eau : initial 0.136 ; après 3 jours 0.103.

La même expérience a été faite en remplaçant l'eau distillée par des solutions isotoniques de glucose, saccharose, lactose, nitrate de potassium, etc... Les résultats sont sensiblement les mêmes pour ces différentes solutions : après 3 jours, il reste de 0.095 à 0.125 de HCN. La diminution s'accroît dès que la plante commence à se flétrir et à perdre du poids. Les sucres ne favorisent donc pas la conservation de HCN. La solution de saccharose subit une lente hydrolyse.

Les feuilles d'Amandier nain, mises dans la vapeur d'éther

pendant 24 h. ne brunissent pas. La recherche des hétérosides flavoniques et de la pectine sont négatives.

Fleurs. — Des fleurs épanouies (9 avril) contiennent 0.039 de HCN (coeff. de dist. 0.40), mais ont une saveur cyanhydrique douteuse.

Un essai biochimique montre l'abondance des sucres : 3.21 de S. R. initial ; 1.20 de saccharose (indice 581). L'émulsine forme 0.042 de HCN (stabilisation sans perte) et le rapport SR/HCN = 10.7 indique l'existence d'un autre principe avec l'amygdonitrileglucoside.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations polarimétriques observées, après 24 h. à 33°, dans les conditions précisées p. 50 :

Ecorces de racines (juin).....	2°
Rameaux de 1 an (mars).....	3°50'
Bourgeons (mars).....	4°16'
Feuilles jeunes (avril).....	5°20'
Feuilles jaunies (nov.).....	1°56'
Boutons (30 mars).....	7°12'
Fleurs épanouies (9 avril).....	5°50'

L'invertine existe donc dans tous les organes examinés mais surtout dans les boutons, les fleurs épanouies et les jeunes feuilles.

Emulsine. — Existe dans toutes les parties de la plante. La poudre fermentaire d'écorces de rameaux (février) est 2 fois plus active que celle de feuilles (mai), sur l'amygdonitrileglucoside ; ces 2 poudres agissent plus lentement sur l'amygdaloside.

Amylase. — Les bourgeons et jeunes feuilles, les boutons et fleurs épanouies renferment une amylase provoquant la liquéfaction totale et la saccharification de l'empois d'amidon en 1 ou 2 jours, à 45°.

L'activité des rameaux est moindre ; celle des racines et des feuilles jaunies est nulle.

Pectase. — Trouvée en avril dans les jeunes pousses :

25 gr. de feuilles broyées avec 10 cm³ d'eau donnent un liquide d'aspect huileux ; coagulation obtenue en 1/2 h. à 45°.

Amygdalus nana L. var. **Gessleriana** Schneid. — Résultats identiques ; teneur en HCN comparable. La méthode biochimique montre que dans les rameaux, feuilles et fleurs, l'amygdonitrileglucoside est accompagné d'autres principes glucidiques.

***Prunus Davidiana* Franch.**

(= *Persica Davidiana* Carr.
= *Amygdalus Davidiana* Dieck.)

Arbrisseau dressé, à feuilles ovales, lancéolées, à fleurs rosées très précoces, à fruits sphériques de 3-4 cm. de diamètre. Serait l'ancêtre des pêcheurs cultivés.

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Rameaux. — Des dosages de HCN effectués en 1940 sur des jeunes rameaux donnent les résultats suivants, pour 100 gr. :

7 mai	rameaux verts	0.079 ;	coeff. de dist.	0.57
13 juillet	—	0.027	—	0.30
28 sept.	rameaux gris	0.009	—	0.40
10 janvier	—	0.016	—	0.15

Le maximum de HCN a lieu en mai ; après une diminution jusqu'en septembre, nous constatons un relèvement en hiver. Notons aussi la saveur très amère de ces rameaux.

Feuilles. — Elles contiennent une quantité assez élevée de saccharose : 0.86 en juin, 1.27 en octobre (indices 650 et 570). L'acide cyanhydrique libéré par action de l'émulsine n'est pas quantitatif car jusqu'en juillet, la stabilisation des feuilles donne lieu à une perte importante de HCN. De là

provient sans doute le S. R. initial élevé trouvé en avril (1.85). Les rapports SR/HCN égaux à 9.8 et 11.1 montrent que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul (tableau II).

Essai d'extraction. — Sur 240 gr. de feuilles, en juin. Le sable à épuiser est très hygroscopique. La solution éthérée, après 24 h. de repos, laisse déposer plusieurs faisceaux cristallins très purs. Identification par le point de fusion + 141°, la coloration rouge avec l'acide sulfurique et le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -26^\circ$. Le rendement de l'opération est faible.

La recherche des hétérosides flavoniques a été négative. La solution déféquée d'un essai biochimique (avril) a laissé déposer, après 24 h., de nombreux petits cristaux, en quantité insuffisante pour permettre leur étude.

La recherche de la pectine a été négative.

Dosages de HCN. — Ils ont donné les résultats suivants pour 100 gr. :

7 mai,	feuilles pesant	0.40 : 0.198 ;	coeff. de dist.	0.72
24 mai	—	0.69 : 0.097	—	0.80
13 juillet	—	0.91 : 0.104	—	0.50
29 août	—	0.90 : 0.054	—	0.47
28 sept.	feuilles vertes	0.83 : 0.035	—	0.30
15 oct.	jaunes et tombantes	0.81 : 0.010	—	0.35

Le maximum de HCN a lieu en mai. La teneur décroît rapidement ; en 15 jours, elle a perdu la moitié de sa valeur et reste telle quelle jusqu'en juillet. Au cours des mois suivants, elle baisse de plus en plus et les feuilles tombantes, complètement jaunies, en octobre, n'en contiennent plus que 0.010.

En exprimant les résultats pour 100 feuilles, le maximum de HCN est atteint en juillet : 0.091 ; les feuilles ont alors leur grandeur définitive : limbes de 16 cm. $\times$ 5 cm. Le coefficient de distillation, élevé au début de l'été diminue ensuite, sans s'annuler dans les feuilles tombantes.

Pour les feuilles de septembre et octobre, nous avons séparé les limbes d'une part, les pétioles et nervures principales d'autre part : les limbes en contiennent seulement

0.014 (coeff. de dist. 0.15) en septembre, tandis que les pétioles et nervures en fournissent 0.090 (coeff. de dist. 0.56). Les pétioles ont alors une saveur fortement cyanhydrique, les nervures une saveur beaucoup plus faible qui devient douteuse pour les limbes. Dans les feuilles tombantes (octobre), les limbes ne donnent plus que 0.003 de HCN, les pétioles et nervures 0.029.

L'immersion des feuilles, en mai, dans l'eau froide toluénée pendant 8 jours provoque une diminution de leur HCN (initial 0.198 ; final 0.043), et la disparition de leur aldéhyde benzoïque.

Résultats identiques en juillet : HCN initial 0.014 ; final 0.025, après 5 jours d'immersion.

Flours. — Les sépales et l'ovaire renferment HCN, non les pétales.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux (janvier)	4°2'
Feuilles (juin).....	4°10'
— (octobre).....	1°58'
Boutons roses (avril)	7°8'

L'invertine est donc très active dans les fleurs ; les feuilles jeunes en renferment plus que les feuilles âgées.

Amylase. — La poudre fermentaire de fleurs liquéfie totalement l'empois d'amidon en 2 ou 3 jours, à 33°.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles en mai (feuilles broyées avec 1/5 de leur poids d'eau ; coagulation obtenue en 1/2 h. à 45°).

Prunus cerasifera Ehrh.

(= *P. Myrobalana* Loisel.)

Arbre de 4 à 8 m., à feuilles elliptiques, aiguës, denticulées, glabres, à fleurs blanches solitaires, à fruits globuleux rouges.

TABLEAU II.

	<i>Amygdalus nana</i>				<i>Persica Davidiana</i>		<i>Prunus Pissardi</i>				<i>Prunus myrobalana versicolor</i>
	Racines 25 mai	Rameaux 18 fév.	Feuilles 27 avr.	Fleurs 13 avr.	Feuilles 11 juin	Feuilles 8 oct.	Rameaux 5 mars	Feuilles 7 avril	Feuilles 15 oct.	Rameaux et feuilles 2 ^e arbuste 7 avril	Rameaux 18 mars
α_1	— 3'	+ 39'	+ 44'	+ 2°56'	+ 1°8'	+ 1°12'	— 12'	— 35'	— 4°	0	— 13'
α_1	— 58'	— 20'	— 44'	+ 45'	— 46'	— 4°10'	— 1°26'	— 1°29'	— 2°17'	— 1°34'	— 1°7'
α_6	+ 7'	+ 20'	+ 20'	+ 1°39'	+ 57'	+ 1°8'	— 47'	— 48'	— 1°40'	— 1°21'	— 1°10'
SR ₁	0.66	0.62	1.21	3.21	0.97	1.00	0.39	0.93	0.51	0.89	0.48
SR ₁	1.14	1.12	2.09	4.48	1.88	2.35	1.10	1.52	1.33	1.87	1.03
SRé	1.53	1.46	2.56	4.93	2.50	3.13	1.27	1.81	1.43	2.11	1.37
$\Delta\alpha_1$	55'	59'	1°28'	2°11'	1°24'	2°22'	1°14'	54'	1°17'	1°34'	54'
Δ SR ₁	0.48	0.50	0.88	1.27	0.91	1.35	0.71	0.59	0.82	0.98	0.55
I ₁	523	508	600	581	650	570	575	655	638	625	611
$\Delta\alpha_6$	1°5'	40'	1°4'	54'	1°13'	2°18'	39'	41'	37'	13'	57'
Δ SRé	0.39	0.34	0.47	0.45	0.62	0.78	0.17	0.29	0.10	0.24	0.34
Ié	360	510	440	500	509	339	261	424	—	—	357
HCN	0.038	0.045	0.067	0.042	0.063	0.070	0.002	0.007	0.007	0.002	0.033
SR/HCN	10.2	7.5	7.0	10.7	9.8	11.1	85	41	14	80	10.3

En août, les jeunes rameaux ont fourni 0.003 de HCN et les feuilles 0.002. Celles-ci renferment de l'invertine, de la pectase (feuilles broyées avec leur poids d'eau ; liquide épais ; coagulation en 24 h.).

Graines. — Nous avons recherché si leur amygdaloside n'est pas accompagné d'amygdonitrileglucoside. Pour cela, 250 gr. d'amandes correspondant à 1 kgr. de noyaux ont été soumis à la méthode au sable. Nous n'avons obtenu aucune cristallisation mais un essai à l'émulsine effectué sur l'extrait éthéré amorphe prouve la dissolution d'une quantité d'hétéroside donnant par hydrolyse 0.21 de S. R. et 0.017 de HCN (indice 567 ; $SR/HCN = 12.4$). Il s'agit probablement d'amygdaloside car celui-ci n'est pas tout à fait insoluble dans l'éther et l'épuisement au Soxhlet peut le dissoudre légèrement.

Prunus cerasifera Ehrh. var. *Pissardi* Hort.

(= *Prunus Pissardi*)

Arbuste à feuillage pourpre foncé, à fleurs roses, décoratif et fréquemment rencontré dans les jardins publics.

Les échantillons étudiés proviennent de Saint-Mandé.

Rameaux. — En février-mars, avant la reprise de la végétation, ils contiennent 0.001 ou 0.002 de HCN (coeff. de dist. 0). D'après la méthode biochimique, ils renferment 0.68 de saccharose (indice 575) et le rapport $SR/HCN = (85)$ montre la présence d'hétérosides non cyanogénétiques (tableau II).

Les bourgeons, à cette époque, ont une saveur très forte de HCN. Des essais d'extraction tentés sur les rameaux ou les écorces au printemps permettent seulement de préciser que l'hétéroside à HCN est dissous par l'éther.

La recherche du phlorizoside dans les écorces a été négative.

A la fin de mars, les jeunes rameaux, rouges, de 2 cm., ont une saveur cyanhydrique, plus forte que les feuilles.

Feuilles. — Elles présentent une légère odeur aromatique et une saveur de HCN au printemps. Des dosages ont donné les résultats suivants, pour 100 gr. :

31 mars	0.027 ;	coeff. de dist.	0.70
27 mai	0.009	—	0.60
18 août	0.011	—	0.20
20 octobre feuilles prêtes à tomber	0.007	—	0

L'acide cyanhydrique est maximum au printemps, puis il diminue. Le coeff. de dist. diminue également. La méthode biochimique appliquée en avril et octobre indique la présence de 0.57 et 0.78 de saccharose (indices 655 et 638).

L'émulsine libre dans les 2 cas 0.007 de HCN et les rapports SR/HCN peu précis mais très supérieurs à 6.6 montrent que les feuilles renferment, comme les rameaux, des hétérosides non cyanogénétiques. En avril, la stabilisation donne lieu à une perte importante de HCN, d'où la différence entre les 0.027 du dosage direct et les 0.007 restants de l'essai biochimique. En octobre, le coefficient de distillation est nul, les 2 résultats sont concordants.

L'examen des rameaux et feuilles d'un pied différent, âgé de 5 ans, donne des résultats analogues : 0.93 de saccharose (indice 625), $SR/HCN > 6.6$, 0.002 de HCN bien que le dosage direct en indique 0.020.

L'extraction de l'hétéroside a été tentée, sans succès, sur 300 gr. de feuilles (avril). L'extrait éthéré, amorphe, a donné par action de l'émulsine $SR/HCN = 8.2$ et un indice égal à 459. La présence d'amygdonitrileglucoside est à peu près certaine malgré l'impossibilité d'extraction.

La recherche des hétérosides flavoniques a été négative. Celle de la pectine, effectuée sur une solution correspondant à son 1/2 poids de feuilles (août) a donné les réactions caractéristiques de la pectine de coing (avec le sous-acétate de plomb, la soude et l'acide chlorhydrique, l'eau de baryte) mais pas de coagulation totale avec la pectase de Sureau.

Fleurs. — Les boutons ont une teinte rose mais les pétales des fleurs épanouies sont blancs. Leur odeur agréable est identique à celle des fleurs de *Prunus laurocerasus*, *Coloneaster bacillaris*, *C. salicifolia*. Elles renferment sans doute une essence dont les constituants sont les mêmes.

A la fin de mars, les fleurs épanouies, pesant 0.05 contiennent 0.008 de HCN (coeff. de dist. 0.60). Leur S. R. initial est 1.54 (en solution déféquée). Les pétales sont exempts de HCN.

Recherche des diastases. Invertine. — Déviations observées, après 24 h. à 33° (initial + 6°20').

Rameaux (février)	3°10'
Bourgeons (février)	4°10'
Feuilles (mars)	4°30'
— (avril)	4°7'
— (septembre)	1°38'
Boutons pesant 0.025	8°2'
— 0.035	6°55'
Pétales seuls pesant 0.005	5°51'
Autres parties de la fleur	8°15'

L'invertine est donc particulièrement active dans les fleurs, avant ou après leur épanouissement. Les bourgeons et feuilles jeunes sont nettement plus actifs que les feuilles âgées.

Emulsine. — Existe dans toutes les parties de la plante. L'émulsine des jeunes feuilles hydrolyse plus facilement l'amygdonitrileglucoside que l'amygdaloside. En un même temps, les proportions hydrolysées sont entre elles comme 11 et 3.

Amylase. — Trouvée dans les bourgeons et les jeunes feuilles. La liquéfaction totale de l'empois a été obtenue en 2 jours avec la poudre fermentaire de feuilles cueillies le 9 mars.

Les rameaux et feuilles âgées n'en contiennent pas.

Les jeunes boutons sont particulièrement actifs et liqué-

fient l'empois en moins de 24 h. à 33°. Ce même résultat a demandé 2 jours avec les fleurs épanouies.

Pectase. — Dans les feuilles, résultat négatif en avril.

Prunus Myrobalana Loisel. var. *versicolor*

L'échantillon examiné provient de Saint-Mandé.

Arbuste de 3 à 4 m. à feuilles elliptiques plus étroites que celles de *P. Pissardi*, aiguës, denticulées, minces et légères. Vertes à l'état jeune, elles prennent en avril-mai une coloration pourpre foncé semblable à celle de *P. Pissardi*. Fleurs roses et solitaires, en avril.

Rameaux. — Des dosages de HCN ont été effectués en 1940 sur des rameaux de 1 à 2 ans : résultats pour 100 gr. :

10 janvier	0.010 ;	coeff. de dist.	0.40
6 mars	0.012	—	0.31
28 mars	0.014	—	0.36
17 sept.	0.009	—	0

La teneur est donc peu variable pendant l'année ; le maximum a lieu au printemps au moment où les jeunes pousses vont se développer sur ces rameaux. Les bourgeons, qui ont une saveur nettement cyanhydrique, et les jeunes feuilles ont été séparés des rameaux pour qu'ils n'influent pas sur les résultats des dosages.

Les rameaux étudiés contenaient 0.033 de HCN en mars 1936 et seulement 0.012 en mars 1940, bien que le stade végétatif soit le même. Nous ignorons la cause de cette différence.

En mars 1936, la méthode biochimique appliquée aux rameaux de 1 à 2 ans indique la présence de 0.52 de saccharose (indice 611). Le rapport SR/HCN = 10.3 montre que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul (tableau II).

Extraction. — Effectuée sur 220 gr. de rameaux de 1 à 2 ans cueillis à la fin de février. La concentration de la liqueur éthérée a donné une cristallisation très réduite mais

pure. L'amygdonitrileglucoside n'a pu être identifié que par son point de fusion (+ 139°) et sa coloration rouge avec SO^4H^2 .

L'épuisement du sable n'était pas complet et l'action de l'émulsine sur son extrait repris par l'eau a donné un rapport $\text{SR}/\text{HCN} = 13$, confirmant ainsi la coexistence d'un autre hétéroside.

Enfin, l'action de l'émulsine sur un extrait éthéré amorphe provenant d'une autre tentative d'extraction a donné un rapport $\text{SR}/\text{HCN} = 7.5$ et un indice égal à 378, faisant penser à une isomérisation en prulaurasoside.

Feuilles. — Dosages de HCN effectués en 1940 ; résultats pour 100 gr. :

30 mars	feuilles vertes	0.079 ;	coeff. de dist.	0.66
7 mai	— devenant pourpre	0.030	—	0.68
6 juillet	— pourpre	0.014	—	0.46
17 sept.	— —	0.016	—	0

Le maximum de HCN a lieu en mars ; nous notons ensuite une diminution rapide, puis lente. La teneur exprimée pour 100 feuilles montrerait un maximum en mai. Le coefficient de distillation diminue également et s'annule en septembre.

Une branche de l'arbuste étudié présente des feuilles de *P. Pissardi* résultant d'une greffe ancienne. Celles-ci contiennent la quantité de HCN propre aux feuilles de *P. Pissardi* : le 30 mars, elles en ont fourni 0.036 tandis que les feuilles de *P. myrobalana* en contiennent 0.079 (à la même époque, plusieurs pieds de *P. Pissardi* en ont donné de 0.027 à 0.033). Cette remarque est conforme aux résultats obtenus par GUIGNARD [49] sur les greffes de *Cotoneaster* : « Il n'y a aucun transport du glucoside ni du greffon dans le sujet, ni du sujet dans le greffon. »

Recherche des diastases. *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (mars)	4°10'
— (septembre).....	1°34'
Fleurs (mars).....	8°53'

Remarquons l'activité particulière des fleurs, 2 fois plus importante que celle des jeunes feuilles.

Amylase. — L'empois d'amidon a été totalement liquéfié par la poudre fermentaire de fleurs, après 24 h. à 33°.

Pectase. — 20 gr. de feuilles broyées avec 25 cm³ d'eau donnent par expression un liquide filant qui ne coagule pas dans les conditions habituelles (mai et septembre).

Nous ne pouvons pas conclure à la présence de pectine, l'action de la pectase de Sureau n'ayant pas provoqué de coagulation ; les autres réactions (sous-acétate de plomb, NaOH + HCl, eau de baryte) sont positives.

Prunus divaricata Ledeb.

Arbrisseau de 3 à 4 m., très ramifié, voisin du *P. cerasifera*, à feuilles ovales ou lancéolées, à fleurs solitaires, à fruits globuleux jaunes.

En septembre, des rameaux de l'année cueillis à Saint-Mandé contiennent 0.009 de HCN (coeff. de dist. 0). A la même époque, les feuilles en donnent 0.006.

Des liqueurs aqueuses concentrées provenant du traitement des feuilles (septembre) ont laissé déposer après quelques semaines, des cristaux en lamelles irrégulières, solubles dans les alcalis avec coloration jaune. Il s'agit sans doute d'un hétéroside flavonique : la quantité obtenue est trop faible pour en permettre l'étude.

La recherche de la pectase dans les feuilles (août) a été négative.

Prunus brigantiaca Villars

(= *Armeniaca brigantiaca* Pers.)

Abricotier de Briançon.

Arbuste de 2 à 3 m. à feuilles cordiformes, acuminées, dentées, à fleurs blanc-rosé, à fruits jaune clair.

Des rameaux de l'année, encore verts, prélevés en septembre à Verrières-le-Buisson renferment 0.038 de HCN (coeff. de dist. 0). Les feuilles n'en renferment alors que 0.004 (coeff. de dist. 0). Mâchés, les rameaux et feuilles ne présentent aucune saveur cyanhydrique à cause de leur faible activité diastasique.

Traitées par l'eau, les feuilles donnent des liqueurs épaisses qui coagulent avec le sous-acétate de plomb, NaOH et HCl, et l'eau de baryte, mais non avec la pectase de Sureau : la présence de pectine reste donc incertaine.

Après plusieurs mois, les liqueurs aqueuses de feuilles laissent déposer des cristaux en petites et fines aiguilles groupées en oursins, solubles dans la pyridine, solubles dans la soude diluée avec coloration jaune. Il s'agit sûrement d'un hétéroside flavonique mais 50 gr. de feuilles en ont fourni moins de 0.01.

Prunus triloba* Lindl. var. *flore pleno

(= *Amygdalopsis Lindleyi* Carr.)

Arbuste de 2 m. à rameaux effilés, rouge brun, à feuilles ovales, dentées, souvent trilobées au sommet, à fleurs roses solitaires ou fasciculées le long des rameaux, paraissant avant les feuilles. Très ornemental par ses fleurs doubles. ROSENTHALER y signale l'acide cyanhydrique en 1929 [89].

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Rameaux. — Des dosages de HCN effectués sur des rameaux au cours de leur 1^{re} année ont donné les résultats suivants, pour 100 gr. :

25 avril	rameaux verts de 8 cm.	0.075 ;	coeff. de dist.	0.74
24 mai	— 20-25 cm.	0.028	—	0.53
19 juillet	rameaux rougeâtres	0.022	—	0
1 ^{er} août	rameaux verts de 65 cm.	0.020	—	0
15 nov.	après la chute des feuilles	0.020	—	0
9 février		0.016	—	0
7 avril	à l'époque de la floraison	0.017	—	0

Le maximum a lieu en avril, puis vient une diminution rapide et dès juin-juillet, la teneur en HCN se stabilise à peu près à 0.020. En exprimant les résultats pour 100 rameaux, le maximum de HCN est atteint en juillet-août. Les rameaux ont alors de 45 à 70 cm. de longueur et pèsent 3 gr.

Des écorces prélevées sur des rameaux âgés de 5 ou 6 ans n'en contiennent plus que 0.003.

Le coeff. de dist. qui est 0.74 en avril devient nul dès le mois de juillet : sauf en avril, la méthode biochimique donne toujours des résultats quantitatifs. Appliquée en août, décembre et avril à des rameaux au cours de leur 1^{re} année, elle montre une diminution du S. R. formé par l'invertine. Les rapports SR/HCN qui sont 8.5, 9.2 et 6.9 montrent la présence prédominante, sinon exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau III).

Extraction. — Effectuée sur 600 gr. de rameaux de 1 an cueillis en avril. L'extrait éthéré n'ayant pas cristallisé a été soumis à la défécation plombique ; l'extrait purifié, repris par un mélange d'ester acétique et d'éther a fourni des cristaux d'amygdonitrileglucoside qui ont été identifiés par leur pouvoir rotatoire $\alpha_D^{20} = -23^\circ$, doublant sensiblement par action de 2 gouttes de NaOH. Le rendement de l'opération est faible.

Feuilles. — A la fin d'avril, après la floraison, elles renferment 0.009 à 0.010 de HCN (coeff. de dist. 0.64). En juillet, à leur complet développement, leur limbe a 8,5 cm. $\times$ 4 cm., elles pèsent 0 gr. 5 et ne contiennent plus que 0.004 de HCN. En octobre, les feuilles jaunissantes en sont dépourvues.

Les liqueurs provenant du traitement des feuilles jeunes par l'eau abandonnent des cristaux d'un hétéroside flavonique après quelques heures. Les essais biochimiques ont dû être effectués sur une liqueur diluée, préalablement abandonnée et filtrée pour éviter que cette cristallisation fausse les résultats. En avril, l'émulsine libère 0.006 de HCN ; en octobre, dans les feuilles jaunies, l'invertine et l'émulsine sont sans action.

La recherche de la pectine a été positive dans les pétioles comme dans les limbes. Des solutions aqueuses correspondant à 3 fois leur poids de plante ont donné une coagulation avec les réactifs de la pectine de coing et la pectase de Sureau. Cette dernière réaction a été obtenue en 20 minutes avec les pétioles, en plusieurs heures avec les limbes.

Recherche et extraction de l'hétéroside flavonique. — Il cristallise en moins de 24 h. dans les liqueurs de feuilles cueillies en avril ou mai. Le rendement est moins élevé et la cristallisation plus tardive avec des feuilles prélevées à la fin d'août. Enfin, des feuilles jaunissantes, en octobre, nous ont fourni seulement quelques cristaux, après une dizaine de jours.

La dessiccation ne fait pas disparaître l'hétéroside flavonique : il a pu être obtenu avec des feuilles cueillies en avril et laissées pendant 6 mois sur la table du laboratoire.

Le traitement séparé des pétioles et des limbes permet seulement d'obtenir la cristallisation avec ces derniers. Les rameaux en sont également dépourvus.

Extraction. — 1.900 gr. de feuilles de *P. triloba* cueillies le 19 juillet subissent le double traitement habituel à l'alcool. La distillation des teintures dans l'alambic laisse 1.600 cm³ de liquide qu'on passe sur toile métallique puis sur coton hydrophile. Après concentration à 800 cm³, il est filtré de nouveau, agité à l'éther et abandonné. Après 1 mois, nous recueillons 2 gr. 5 de cristaux et une nouvelle concentration nous en fournit encore 1 gr. 5.

Ce produit brut a été purifié par 5 cristallisations dans l'eau bouillante. L'hétéroside cristallise dès le refroidissement de la solution : la filtration doit être faite sur un entonnoir chauffé, sinon le filtre ne tarde pas à être colmaté par les cristaux.

Poids de produit pur obtenu : 1 gr. 2.

Nous n'avons pas identifié cet hétéroside et nous proposons de l'appeler provisoirement *pruno-flavonolside*.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Poudre jaune verdâtre cristallisée en prismes ou plaquettes rectangulaires tantôt

allongées, tantôt presque carrées. Nous avons constaté à plusieurs reprises que certaines de ses solutions se gélifiaient sans donner lieu à la cristallisation rapide habituelle. Ces gelées, abandonnées pendant plusieurs mois et fréquemment agitées se liquéfient lentement et fournissent une cristallisation en longues et fines aiguilles (fait surtout observé dans la purification du produit retiré des feuilles d'*Amelanchier botryapium*).

Point de fusion. — Celui-ci n'est pas net, comme pour beaucoup d'hétérosides flavoniques. Au bloc Maquenne, il fond lentement à $+ 195^{\circ}$; fusion instantanée à $201^{\circ}5$.

Teneur en eau. — Par dessiccation à l'étuve de BOUILLOT à 80° , dans le vide, le produit stable à l'air sec a perdu 10, 10 % de son poids (en 3 h.)

(hydraté : 0.1623 ; anhydre : 0.1459).

Exposé à l'air, cet hétéroside anhydre reprend vite son eau.

Dans le vide sulfurique, la perte d'eau n'est que 5.62 %.

Solubilités. — Elles ont été déterminées à $18-20^{\circ}$ par agitation continuelle du corps finement pulvérisé avec les différents solvants :

100 cm ³ d'eau distillée dissolvent	0.05	d'hétéroside anhydre
— ester acétique hydraté	0.05	—
— éther hydraté	0.018	—
— acétone anhydre	0.33	—

L'acétone est donc le meilleur solvant : 1 gr. de prunoflavonolose se dissout dans 300 cm³ d'acétone. Il cristallise en belles aiguilles par évaporation de sa solution acétonique ou estéro-acétique.

Dans l'eau, sa solubilité augmente rapidement avec la température. Dans 10 cm³ d'alcool à 95° , il faut chauffer légèrement pour en dissoudre 0.05. La solution est facile, à froid, dans la pyridine.

Pouvoir rotatoire. — Sa détermination en solution aqueuse est impossible : la solution faite à chaud cristallise dans le tube polarimétrique.

Dans la pyridine, le pouvoir rotatoire spécifique du produit stable à l'air est $\alpha_D = -182^\circ$.

$$(p = 0.0485 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -1^\circ 46')$$

ce qui donne pour l'hétéroside anhydre $\alpha_D = -200^\circ$.

Dans l'alcool à 95° , le pouvoir rotatoire spécifique est un peu plus élevé : $\alpha_D = -215^\circ$

$$(p = 0.0406 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -1^\circ 47')$$

ce qui donne pour l'hétéroside anhydre $\alpha_D = -236^\circ$.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Pouvoir réducteur.* — 1 gr. d'hétéroside stable à l'air réduit la liqueur de Fehling comme 0.019 de glucose; 1 gr. d'hétéroside anhydre est donc équivalent à 0.021 de glucose.

Essai chronométrique de Charaux. — 0 gr. 05 d'hétéroside dissous dans 10 cm³ d'eau sont chauffés avec X gouttes d'acide chlorhydrique dans les conditions déterminées par CHARAUX [22]. Les flocons d'aglycone apparaissent après 4'35".

L'ébullition est prolongée pendant 1 heure. Après repos, l'aglycone est recueillie et séchée dans le vide sulfurique : poids obtenu : 0.0257.

La solution filtrée contient 0.026 de S. R. exprimé en glucose mais son pouvoir rotatoire est sensiblement nul. Le pruno-flavonolosite donne donc par hydrolyse environ 52 % de sucre réducteur et autant d'aglycone.

La facilité de cette hydrolyse est révélée non seulement par le temps restreint de l'essai de CHARAUX mais aussi par le jaunissement que prend l'hétéroside sec placé sous une cloche en présence d'un cristalliseur contenant quelques gouttes de HCl dilué. Après 2 jours de contact avec la vapeur acide, 50 % d'hétéroside sont hydrolysés. Le mélange obtenu est dissous dans 100 cm³ d'eau ($\alpha = -3^\circ 50'$; SR pour 100 = 0.475); il renferme environ 0.80 d'hétéroside, 0.45 d'aglycone, 0.45 de sucre réducteur. Or, rien ne cristallise par refroidissement de la solution, ce qui laisse supposer l'existence d'une combinaison de l'hétéroside avec son aglycone comme le pense CHARAUX dans le cas de la lupu-

line. Après addition de HCl et chauffage de cette solution pendant 1/2 h., l'aglycone a cristallisé normalement.

Etude du produit aglycone. — Poudre jaune, cristalline, soluble dans la soude au 1/10 avec coloration orangée, soluble dans l'alcool à 95° et l'acide acétique, dans les alcalis plus dilués avec coloration jaune disparaissant après quelques heures, dans l'acide sulfurique avec fluorescence verte.

Laissé sur le bloc Maquenne, il fond à 293° ; projeté, il subit une fusion à une température très inférieure, puis résiste et fond encore à 293°.

A l'étuve de BOUILLOT à 80°, le produit stable à l'air sec a perdu 2.15 % de son poids.

(hydraté : 0.1712 ; anhydre : 0.1675).

Exposé à l'air, il en reprend la plus grande partie en 24 h.

0.08 de ce produit, 2 cm³ d'acide acétique et IV gouttes de brome sont laissés en contact pendant 15 minutes. Nous recueillons une substance soluble dans l'ester acétique bouillant ; elle cristallise par refroidissement et addition d'eau en très fines aiguilles jaunes solubles dans la soude avec coloration orangée. Ce dérivé bromé fond nettement à + 276° (fusion instantanée).

Recherche des sucres. — Ils se trouvent dans la liqueur provenant de la filtration de l'aglycone. L'acide sulfurique est neutralisé par le carbonate de calcium ; après filtration et distillation à sec sous pression réduite, l'extrait est repris par l'alcool à 95°, évaporé à nouveau et repris enfin par très peu d'eau. Au bout de plusieurs mois, nous avons observé une cristallisation en beaux polyèdres réguliers mais ceux-ci trop peu abondants n'ont pas pu être étudiés.

Fleurs. — Elles fournissent 0.005 de HCN (7 avril) Leur S. R. initial est peu élevé (1.24) et le S. R. formé par l'invertine, faible également (0.19). L'action de l'émulsine donne la même quantité de HCN que le dosage direct. Le rapport SR/HCN, peu précis ne permet aucune conclusion. Les fleurs ont une composition analogue à celle des feuilles

à la même époque. Cependant, la recherche de l'hétéroside flavonique a été négative. Effectuée d'une part sur les boutons rouges (28 mars) et d'autre part sur les fleurs roses bien épanouies (9 avril) avec traitement par l'alcool et agitation des solutions aqueuses à l'éther, elle n'a donné lieu à aucune cristallisation au bout de 10 mois.

Recherche des diastases. Invertine. — Déviations observées après 2 j. à 18° :

Rameaux de 1 an (avril)	53'
Feuilles (avril).....	2°18'
Feuilles jaunies (octobre).....	48'
Fleurs (13 avril)	4°58'

L'invertine des fleurs est donc 2 fois plus active que celle des feuilles, à la même époque.

Emulsine. — Trouvée dans les écorces, feuilles et fleurs. Peu active.

Amylase. — En petite quantité dans les fleurs. Sa recherche a été négative dans les rameaux et feuilles jeunes.

Pectase. — Recherche négative dans les feuilles en avril.

Prunus tomentosa Thunb.

(= *Armeniaca tomentosa* Hort.)

Arbrisseau de 2 m., buissonneux, étalé, à rameaux jeunes tomenteux, à feuilles ovales dentelées, soyeuses en dessus, velues en dessous, à fleurs blanches, solitaires ou fasciculées, à fruits rouges de 1 cm.

Les organes étudiés ont été prélevés sur le spécimen du Jardin des Plantes (labyrinthe).

Rameaux. — Des dosages de HCN ont été effectués au cours de leur 1^{re} année :

Dates	Longueurs moyenn.	Poids moyens	HCN pour 100 gr.	HCN pour 100 ram.	Coeffic. de dist.
18 avril	5 cm.	0.09	0.023	0.002	0.95
28 mai	15 —	0.31	0.014	0.0042	0.20
5 juillet	19 —	0.54	0.008	0.0043	0
10 septemgre	»	0.50	0.0055	0.0027	0
22 novembre	»	0.52	0.0035	0.0017	0
22 février	»	»	0.0025	0.001	0

L'acide cyanhydrique décroît et les rameaux de 1 an n'en renferment plus que 0.0025 ; ceux de 2 à 3 ans en sont totalement dépourvus.

En rapportant les résultats à 100 rameaux, il y a au contraire une augmentation au printemps, un maximum vers juin-juillet, puis une diminution pendant le reste de l'année.

Le coeff. de dist. très élevé au printemps est déjà nul en juillet : aussi, seuls les rameaux jeunes broyés ont une odeur cyanhydrique.

Feuilles. — Le 18 avril, des feuilles dont le limbe a au plus 3 cm. $\times$ 1,5 cm. renferment seulement 0.0025 de HCN (coeff. de dist. 1). Il est possible que celui-ci soit localisé dans le pétiole et la nervure principale. Des feuilles plus âgées examinées en juin, août et octobre n'en contiennent plus (limbes de 6 cm. $\times$ 4 cm.).

Hétéroside flavonique. — Les liqueurs provenant du traitement des feuilles par l'eau bouillante, filtrées et concentrées laissent déposer une poudre cristalline jaune verdâtre. Cette cristallisation est obtenue après 3 ou 4 jours avec des feuilles cueillies en mai. Elle est moins abondante et plus difficile avec des feuilles de juillet. Elle n'a pas eu lieu, même après 3 mois, avec des feuilles d'octobre.

Il s'agit d'un hétéroside flavonique qui a été recueilli et purifié par 2 ou 3 cristallisations dans l'eau. Il se présente au microscope sous forme de petites aiguilles ou lames groupées en oursins. Il est immédiatement soluble dans les alcalis.

lis avec coloration jaune, insoluble dans l'alcool froid et dans HCl. Son point de fusion n'est pas net : laissé sur le bloc, il commence à fondre à 186° mais les parcelles projetées ne fondent instantanément qu'à 197-198°.

Avec 170 gr. de feuilles (juillet et août), nous n'avons obtenu que 0.06 de cet hétéroside pur.

Le produit stable à l'air ne perd pas de poids dans le vide sulfurique à la température ordinaire.

L'essai chronométrique de CHARAUX fait apparaître les flocons d'aglycone après 4' ; l'hydrolyse de 0.05 d'hétéroside fournit 0.016 de S. R. (exprimé en glucose), soit 32 % et 0.0343 d'aglycone, soit 69 %. Cette dernière substance présente toutes les propriétés du quercétol qui sont décrites p. 117 dans l'étude du nuttallo-flavonoloside. Le S. R. est légèrement dextrogyre et n'a pas pu être identifié.

Le flavonoloside des feuilles de *P. tomentosa* est donc proche du quercitroside et du nuttallo-flavonoloside. Ces 3 hétérosides du *quercétol* différeraient par leurs oses et leurs essais chronométriques respectivement égaux à 4', 1'45" (?) et 40'.

Les solutions aqueuses de feuilles (août, octobre) laissent déposer en outre, après 1 ou 2 mois, des cristaux plus gros, durs, polyédriques ou lamellaires en parallélogramme, insolubles dans les alcalis. Ils ont été observés aussi dans les liqueurs aqueuses d'autres *Prunus* (*P. pumila*). Peut-être sont-ils de nature minérale ?

La recherche de la pectine dans les feuilles a fourni des coagulations avec les réactifs de la pectine de coing, mais non avec la pectase du Bureau.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (mai)	3°18'
— (octobre)	1°8'
Fleurs (22 avril)	7°56'

Les fleurs sont plus actives que les feuilles jeunes, elles-mêmes plus actives que les feuilles âgées.

Amylase. — En petite quantité dans les fleurs. Nulle dans les feuilles.

Pectase. — Recherche négative dans les feuilles, en avril.

Prunus pumila L.

Arbuste de 2 à 4 m. à branches anguleuses, étalées, cassantes, à feuilles lancéolées de 3 à 5 cm. de long, à peine dentées, glauques en dessous, à fleurs blanches en petites ombellés, à fruits petits, ovales, violacés.

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Racines. — Prélevées en août, sur des pieds de 3 à 4 ans, les petites racines contiennent 0.003 de HCN. L'invertine y libère 0.82 de S. R. (indice 683) et l'émulsine a une action très faible.

Rameaux. — Des dosages de HCN ont été effectués en 1939-40 sur des rameaux au cours de leur 1^{re} année ; résultats pour 100 gr. :

16 avril	rameaux verts de 8 cm.	0.039 ;	coeff. de dist.	0.77
25 avril	— 14 cm.	0.033	—	0.76
24 mai	verts rougissants 35 cm.	0.019	—	0.48
6 juillet	— 45 cm.	0.009	—	0
29 août	bruns —	0.004	—	0
10 janvier	noirs cassants —	0.005	—	0
28 mars	à l'ouverture des bourgeons	0.0045	—	0.20

Le maximum de HCN est fourni en avril ; après une diminution jusqu'en août, la teneur se stabilise à la valeur qu'elle conservera pendant tout l'hiver : 0.004 à 0.005.

En exprimant ces résultats pour 100 rameaux, le maximum a lieu en mai (0.060). Le coeff. de dist. diminue rapidement et devient nul dès la lignification des rameaux : ceux-ci perdent alors leur saveur cyanhydrique.

Par la méthode biochimique, l'invertine forme 0.97 de S. R. en mai et l'émulsine ne libère que 0.003 de HCN (perte à la stabilisation) ; le dosage direct en fournit 0.019.

TABLEAU III.

	<i>Prunus triloba</i>						<i>Prunus pumila</i>			
	Rameaux			Feuilles			Rameaux 20 mai	Feuilles 20 mai	Fruits	
	1 ^{er} août	26 déc.	7 avril	13 avril	15 oct.	Fleurs 13 avril			24 mai	6 juil.
α_1	+ 50'	+ 9'	— 1012'	— 50'	— 1012'	— 106'	— 18'	+ 10	— 45'	— 20'
α_1	— 12'	— 31'	— 1039'	— 1014'	— 1019'	— 1028'	— 44'	— 25'	— 55'	— 36'
α_6	+ 18'	— 10'	— 1013'	— 1010'	— 1026'	— 1015'	— 32'	— 20'	— 55'	— 36'
SR ₁	0.25	0.74	0.45	1.05	1.22	1.24	0.75	0.78	0.65	0.72
SR ₁	1.24	1.19	0.75	1.26	1.24	1.43	0.97	1.65	0.80	0.91
SRé	1.42	1.32	0.84	1.32	1.24	1.51	1.01	1.65	0.84	0.91
$\Delta\alpha_1$	102'	40'	27'	24'	7'	22'	26'	1025'	10'	16'
Δ SR ₁	0.99	0.45	0.30	0.21	0.02	0.19	0.22	0.87	0.15	0.19
Ii	958	675	666	525	—	518	507	614	—	—
$\Delta\alpha_6$	30'	21'	26'	4'	—	13'	12'	5'	0	0
Δ SRé	0.18	0.13	0.09	0.06	0	0.08	0.04	0	0.04	0
Ié	360	371	—	—	—	—	—	—	—	—
HCN	0.021	0.014	0.013	0.006	0	0.005	0.003	0	0.004	0
SR/HCN	8.5	9.2	6.9	10	—	16	13	—	—	—

De même, en avril, des jeunes rameaux contenant 0.033, projetés dans l'eau bouillante, donnent une liqueur dans laquelle l'émulsine n'en libère plus que 0.009.

Feuilles. — En mars, les jeunes pousses sont très amères ; les pétioles ont une saveur cyanhydrique qui n'a pas été constatée dans les limbes. Le 28 mars, les feuilles contiennent 0.007 de HCN (coëff. de dist. 0.75). En avril, l'examen séparé des limbes et des pétioles avec leur nervure principale donne pour les premiers 0.002 de HCN et pour les seconds 0.020.

En juin et octobre, les feuilles ont totalement perdu leur HCN.

La méthode biochimique, en mai, montre la présence de 0.83 de saccharose (indice 614) ; l'émulsine est sans action.

Des liqueurs provenant du traitement des feuilles par l'eau bouillante, concentrées et abandonnées pendant plusieurs mois n'ont donné lieu à aucune cristallisation d'hétéroside flavonique.

La pectine a été trouvée dans les pétioles et limbes (août) ; les réactions habituelles ont été observées, bien que celle de la pectase de Sureau fût plus difficile à obtenir.

Fleurs. — Elles ont une odeur semblable à celles de *Prunus laurocerasus* et une saveur cyanhydrique. Elles contiennent 0.014 de HCN (9 avril) ; coëff. de dist. 0.62. Leur S. R. initial est 2.20, c'est-à-dire très supérieur à celui des feuilles.

Fruits et graines. — Le 24 mai, des fruits verts, brunnissant en quelques minutes dès qu'ils sont coupés et pesant 2 gr. 4 contiennent 0.004 de HCN (coëff. de dist. 0). L'examen séparé de la pulpe et de la graine montre que 0.001 se trouve dans la pulpe et 0.003 dans la graine. Cette graine, presque liquide, sans saveur cyanhydrique, est entourée d'une enveloppe déjà un peu lignifiée. La méthode biochimique ne donne par l'invertine que 0.15 de S. R. et permet de retrouver les 0.004 de HCN décelés par le dosage direct.

Le 6 juillet, les fruits prennent une teinte violacée, pèsent 4 gr. 5 et leur amande, solide, est entourée d'un péricarpe bien lignifié. Ils contiennent 0.0038 de HCN, localisé uniquement dans la graine : 100 gr. de graines en fournissent 0.090. Leur S. R. formé par l'invertine est toujours faible (0.19).

La pulpe ne contient pas d'amidon, mais de la pectine qui a pu être caractérisée par coagulation par la pectase du Sureau.

Le principe colorant des fruits est soluble dans l'eau, rougit par les acides, bleuit par les alcalis (pigment anthocyanique ?).

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Jeunes pousses rouges (avril)	3°12'
Feuilles (28 mars)	3°39'
— (30 avril).....	2°58'
Fleurs (avril)	6°47'

L'invertine des fleurs est 2 fois plus active que celle des feuilles.

Des feuilles prélevées à la même date (13 juillet) sur des pieds de 2 à 3 ans et sur un arbre âgé de 20 ans n'ont pas la même activité diastasique : les premières sont plus actives que les secondes (déviations 1°1' et 46').

Amylase. — Trouvée dans les fleurs et surtout dans les graines où elle a liquéfié totalement l'empois en 24 h.

Pectase. — Sa recherche a été négative dans les feuilles en avril ; celles-ci ont fourni par expression un liquide fluide.

Par contre, la pectase existe en octobre : 25 gr. de feuilles broyées avec 30 cm³ d'eau donnent quelques gouttes d'un liquide épais et filant qui, dans les conditions habituelles, a coagulé totalement en 2 h. à 33°.

Les graines renferment de la pectase et de la pectinase ; 6 graines broyées avec 1 cm³ d'eau donnent un liquide laiteux qui fait coaguler la solution de pectine en 2 h. à 33°. Après 48 h. le coagulum subit une liquéfaction partielle

(pectinase) : celle-ci d'abord rapide ralentit bientôt et 3 mois plus tard la dissolution n'est pas encore totale. La pectase des graines semble plus active en juillet qu'en mai.

Prunus Pseudo-cerasus* Lindl. var. *Sieboldi

Arbuste dressé de 2 à 4 m. à feuilles obovales acuminées, dentées en scie, remarquable par ses fleurs roses, doubles, longuement pédonculées, abondantes en avril, qui lui donnent un très bel aspect décoratif.

Semble identique (ou très voisin) au *Prunus serrulata* Lindley = *Cerasus serrulata* G. Don.

Echantillons étudiés prélevés au Jardin des Plantes (parterres).

Rameaux. — Des rameaux verts, de l'année, prélevés sur des pousses vigoureuses partant du pied de l'arbre renferment au début de juillet 0.018 de HCN (coeff. de dist. 0.12). Les rameaux de 1 an en renferment alors 0.011 et ceux de 2 ans, 0.006 (coeff. de dist. 0).

Feuilles. — Des feuilles cueillies le 13 avril, au début de la floraison, présentent une teinte rouge brunâtre, moins accusée que celle de *P. Pissardi*. Elles ont une saveur nettement cyanhydrique et en renferment 0.032 (coeff. de dist. 0.8). A la fin de mai, cette teneur tombe à 0.010 (coeff. de dist. 0.8) et au début de juillet à 0.006 (coeff. de dist. 0.6). La coloration rouge est alors totalement disparue : les feuilles sont vertes et ont atteint leur taille définitive (poids moyen 1 gr. 2). Le 14 octobre, à peine jaunissantes elles renferment 0.003 de HCN (coeff. de dist. 0).

Les liqueurs aqueuses de ces feuilles ont une légère odeur aromatique. Celles qui proviennent du traitement des feuilles jeunes (avril et mai) laissent déposer, après quelques jours, des cristaux en plaquettes irrégulières dont nous ignorons la nature.

Fleurs. — Leurs pédoncules ont une saveur cyanhydrique et en renferment 0.025 (coeff. de dist. 0.85). Les fleurs, sans odeur nette, sans saveur cyanhydrique, en ont fourni 0.013 (coeff. de dist. 0.25) (17 avril). Les pétales tombants, récoltés le 23 avril, en contiennent encore 0.006 (coeff. de dist. 0).

Le S. R. initial des fleurs (1.95) ou des pétales tombants (2.02) est très supérieur à celui des feuilles à la même époque (0.45).

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (avril).....	5°2'
— (octobre).....	1°42'
Boutons.....	8°50'
Fleurs épanouies.....	6°34'

L'invertine des boutons est donc plus active que celle des fleurs épanouies. Les feuilles âgées sont 3 fois moins actives que les feuilles jeunes.

Amylase. — En 24 h. à 33°, la poudre fermentaire de boutons ou de fleurs épanouies liquéfie totalement l'empois d'amidon. L'amylase y est donc particulièrement active.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles et les fleurs. 25 gr. de feuilles broyées avec 25 cm³ d'eau donnent un liquide épais (coagulation en 2 h. dans les conditions habituelles). Avec le jus des fleurs, la coagulation a été obtenue en 10'.

Prunus laurocerasus L.

(= *Cerasus laurocerasus* Loisel.)

Laurier-cerise.

Arbuste dressé, à feuilles persistantes ovales-lancéolées, coriaces, à fleurs blanches en grappes, à fruits ovales, noirs. Ornemental et utilisé en pharmacie.

De nombreux travaux ont été effectués sur le Laurier-

cerise : l'acide cyanhydrique y est signalé par BOHM en 1802 [6]. WINCKLER extrait l'amygdalosite de ses graines en 1839 [97]. Après les recherches infructueuses de nombreux auteurs, M. H. HÉRISSEY extrait le prulaurososide de ses feuilles (1905) [51]. Enfin, CHARAUX retire l'amygdonitrileglucoside de ses rameaux (1926) [23].

Racines. — Des petites racines de 8 mm. de diamètre au plus, prélevées en octobre à Chevreloup, lors de l'abattage d'arbustes âgés au moins de 15 à 20 ans contiennent de 0.023 à 0.038 de HCN, suivant les pieds (coeff. de dist. 0.10). La teneur signalée par GUIGNARD est un peu plus faible : 0.015 [47]. Le rapport SR/HCN = 10.5 trouvé dans les racines montre que l'amygdonitrileglucoside présumé n'est pas seul (tableau IV).

Rameaux. — Nous avons examiné séparément, en mai, les rameaux de 1, 2 et 3 ans : les résultats ont été rapportés à 100 gr. d'écorces. Les teneurs en sucres (initial, après invertine et après émulsine) décroissent à mesure que ces écorces vieillissent. La quantité de HCN décroît également. Les rapports SR/HCN qui sont 6.9, 6.3 et 10.6 sont en relation avec la présence d'amygdonitrileglucoside, peut-être accompagné d'un autre principe dans les écorces de 3 ans.

Des écorces prélevées sur des gros troncs de 10 cm. de diamètre renferment 0.75 de saccharose (indice 615) et l'émulsine libère 0.020 de HCN.

Feuilles. — En octobre, des dosages de HCN ont été effectués sur les différentes parties de la feuille en vue d'étudier sa localisation. Nous avons séparé, à l'aide de ciseaux, le pétiole, la nervure principale, le limbe adjacent à cette nervure et la partie périphérique du limbe (bandes en fuseau, de 1 cm. de largeur maximum).

100 gr. de pétioles renferment	0.150 de HCN ;	coeff. de dist.	0.84
— Nervures pr.	0.135	—	0.65
— Limbe adj.	0.072	—	0.80
— Limbe périph.	0.091	—	0.90

100 gr. de feuilles entières fournissent 0.095 de HCN. Le pétiole et la nervure principale sont donc 2 fois plus riches que le limbe, ce qui est conforme aux résultats obtenus par WESTER [95]. Le coeff. de dist. est plus élevé pour le limbe que pour les nervures.

L'immersion des feuilles entières dans l'eau toluénée pendant 4 jours a provoqué une diminution notable de leur HCN : teneur initiale 0.092 ; finale 0.048.

La distillation des feuilles et rameaux jeunes fait apparaître un précipité blanc amorphe, plus ou moins abondant, sur les parois du ballon. Celui-ci recueilli et desséché est une poudre légère, soluble dans l'éther et dans l'acide sulfurique, insoluble dans l'eau et les alcalis. Un tel précipité a été observé au cours du traitement des jeunes rameaux ou *pétioles* de nombreuses espèces, en particulier : *Prunus Davidiana*, *P. cerasifera*, *P. divaricata*, *P. brigantia*, *P. tomentosa*, *P. triloba*, *P. pumila*, *Pirus aucuparia*, *P. arbutifolia*, *Photinia serrulata*, *Ph. glabra*, *Cotoneaster microphylla*, *Stranvæsia Davidiana* (pédoncules des fruits), *Raphiolepis ovata*, etc... Les rameaux âgés ne le produisent pas.

Examinées en juillet et en février, des feuilles pesant 1 gr. 5 contiennent, les premières 0.87, les secondes 1.35 de S. R. initial. L'invertine en ajoute en juillet 0.92, en février 2.01 (indices 698 et 638, donc possibilité de saccharose). L'émulsine libère 0.156 et 0.075 de HCN. Les rapports SR/HCN égaux à 6.9 et 8.2 et les indices 453 et 379 indiquent la présence d'amygdonitrileglucoside partiellement isomérisé en prulaurasoside.

Extraction. — En essayant de préparer le prulaurasoside par l'épuisement des feuilles sèches de Laurier-cerise à l'éther hydraté dans l'appareil de Soxhlet, M^{lle} COLLOT [24] a obtenu un produit dont le pouvoir rotatoire était intermédiaire entre celui du prulaurasoside et celui de l'amygdonitrileglucoside. Il s'agissait d'un mélange de ces 2 hétérosides, le 2^e étant d'ailleurs plus abondant que le 1^{er}.

La méthode au sable, appliquée à 500 gr. de feuilles (octobre) nous a permis d'obtenir, après défécation plombique

de l'extrait éthéré, une cristallisation d'amygdonitrile-glucoside que nous avons identifié par son point de fusion ($+ 145^{\circ}$) et son pouvoir rotatoire ($- 26^{\circ}5$). Le prulaurasoside a été caractérisé par essai à l'émulsine dans les eaux-mères. Le rendement est faible.

La stabilisation des jeunes rameaux, des jeunes feuilles et pédoncules floraux donne lieu à une perte importante de HCN : les résultats des essais biochimiques sont alors erronés. Ceux du tableau IV, choisis parmi les meilleurs que nous avons faits, indiquent cependant des teneurs en HCN à peu près normales. En mars-avril, des feuilles contenant 0.198 de HCN n'en ont fourni que 0.121 par la méthode biochimique ; des écorces de 0.122, seulement 0.079.

La teneur maximum a été observée en avril dans les jeunes feuilles : 0.254, la teneur minimum dans des feuilles âgées de 16 à 18 mois : 0.050.

Dans tous les essais biochimiques, les indices obtenus par action de l'invertine sont compris entre 570 et 698 : nous en déduisons que la saccharose existe dans tous les organes étudiés.

Les rapports SR/HCN sont en relation avec la présence d'amygdonitrile-glucoside dans toutes les parties de la plante (limbes 6.2 à 8.5 ; pétioles 6.8 ; rameaux 6.9 à 8.7). Les indices varient de 353 à 531, montrant la coexistence du prulaurasoside.

La méthode biochimique nous a permis d'étudier les variations du saccharose dans les feuilles, au cours de l'année. Celles-ci sont cueillies sur un même pied toutes les 6 semaines. Leur teneur en saccharose, exprimée pour 100 gr. de feuilles, ne varie guère d'avril à septembre ($\neq 0.90$) ; elle augmente en hiver et atteint son maximum en mars (2.09). Exprimée pour 100 feuilles, elle croît pendant toute l'année jusqu'au maximum en février (2.81). Le saccharose augmente donc aussi vite que les autres constituants des tissus pendant l'été ; il continue à s'accu-

muler en hiver dans les feuilles qui ont achevé leur croissance.

30 avril	feuilles pesant : 0.5	Δ SRi p. 100 gr.	0.97	p. 100 feuilles	0.48
24 mai	—	1.2	—	0.98	— 1.17
19 juill.	—	1.5	—	0.92	— 1.38
17 sept.	—	1.6	—	0.94	— 1.50
2 nov.	—	1.7	—	1.10	— 1.87
13 déc.	—	1.5	—	1.30	— 1.95
7 févr.	—	1.4	—	2.01	— 2.81
14 mars	—	1.2	—	2.09	— 2.50

Au printemps, le saccharose diminue dans toutes les parties de la plante : limbes et pétioles, écorces de 1-2-3 ans, pédoncules floraux et fleurs; résultats pour 100 gr. :

Limbes : Δ SRi,	en mars :	2.09	en mai :	1.25
Pétioles	—	0.99	—	0.66
Ecorces 1 an	—	2.01	—	0.91
— 2 ans	—	1.49	—	0.90
— 3 ans	—	1.34	—	0.80
Pédoncules floraux	—	0.90	—	0.34
Fleurs	—	0.85	—	0.29

Dans les organes à croissance rapide, le saccharose augmente donc moins vite que les autres constituants cellulaires.

Fleurs. — Leur odeur forte et agréable rappelle un peu le salicylate de méthyle. Examinées en mars, au début de la floraison, et en avril à leur plein épanouissement, elles montrent, par la méthode biochimique, une augmentation de leur S. R. initial (de 1.40 à 2.63), une diminution de leur saccharose (indices 629 et 665) et de leur HCN (de 0.088 à 0.048). Le rapport SR/HCN = 6.9 et l'indice 351 font penser à une isomérisation de l'amygdonitrileglucoside en prulaurasoside.

En mars, les pédoncules et les fleurs ont une composition semblable. En avril, le S. R. initial est diminué dans les pédoncules tandis qu'il augmente dans les fleurs.

Fruits. — Examinés le 15 mai, ils contiennent 1.30 de S. R. initial, 0.28 de saccharose (indice 600), 0.036 de HCN libéré par l'émulsine. Le rapport SR/HCN = 6.3 et l'indice 373 montrent la présence exclusive du monoglucoside à HCN et permettent de penser à son isomérisation en prulaurasoside.

Des fruits plus âgés ont donné des rapports SR/HCN supérieurs à 6.6, ce qui traduit la formation d'amygdaloside dans la graine.

En mai, les pédoncules ont sensiblement la même composition que les fruits, mais leur S. R. initial est moindre (0.34).

Graines. — Après avoir extrait l'amygdaloside des graines (méthode de BRIDEL et DESMAREST) [18], nous y avons recherché également l'amygdonitrileglucoside. Pour cela, 750 gr. de graines mûres ont été traitées par la méthode au sable. Nous n'avons obtenu aucune cristallisation. La liqueur étherée distillée à sec a laissé une quantité minime d'extrait sur laquelle l'action de l'émulsine a été insignifiante.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Existe dans tous les organes examinés, mais surtout dans les fleurs et feuilles jeunes.

Emulsine. — La poudre fermentaire de feuilles hydrolyse rapidement l'amygdonitrileglucoside, faiblement l'amygdaloside.

Amylase. — En faible quantité dans les fleurs et feuilles jeunes.

Pectase. — Trouvée dans le jus des jeunes feuilles en mai (coagulation en 24 h. à 33°).

***Prunus laurocerasus* var. *shipkænsis* Zabeliana**

Ses feuilles sont plus petites et plus étroites que celles du Laurier-cerise.

Elles contiennent en juin (Saint-Mandé) 0.246 de HCN

TABLEAU IV.

Prunus laurocerasus													var. shipkaensis	
Racines 31 oct.	Ecorces de rameaux			Ecorces âgées avril	Feuilles		Fleurs		Fruits mai	Pédon- cules de fruits mai	Feuilles			
	mai 1 an	mai 2 ans	mai 3 ans		juillet	février	31 mars	10 avril			22 juill.	15 oct.		
— 38'	+ 15'	+ 43'	+ 40'	+ 26'	— 30'	+ 1 ^o 28'	— 1 ^o 3'	— 1 ^o 2'	— 34'	+ 16'	— 18'	+ 1 ^o 8'		
— 52'	+ 1 ^o 10'	— 27'	— 30'	— 51'	— 1 ^o 49'	— 1 ^o 41'	— 2 ^o 24'	— 2 ^o 6'	— 1 ^o 3'	— 16'	— 2 ^o 7'	— 2 ^o 15'		
— 7'	+ 33'	+ 24'	+ 22'	— 23'	+ 34'	+ 3'	— 40'	— 1 ^o 8'	— 26'	+ 28'	+ 1 ^o 16'	+ 36'		
1.50	0.89	0.68	0.54	1.79	0.87	1.35	1.40	2.63	1.30	0.34	0.53	0.75		
1.69	1.80	1.58	1.29	2.58	1.79	3.36	2.25	3.34	1.59	0.68	1.65	2.68		
2.07	2.56	2.03	1.60	2.76	2.87	3.98	2.86	3.79	1.82	1.07	3.39	4.26		
14'	1 ^o 25'	1 ^o 10'	1 ^o 10'	1 ^o 17'	1 ^o 19'	3 ^o 9'	1 ^o 21'	1 ^o 4'	29'	32'	1 ^o 49'	3 ^o 23'		
0.19	0.91	0.90	0.75	0.79	0.92	2.01	0.85	0.71	0.29	0.34	1.12	1.93		
—	642	771	642	615	698	638	629	665	600	637	616	570		
45'	1 ^o 43'	51'	52'	28'	2 ^o 23'	1 ^o 38'	1 ^o 44'	58'	37'	44'	3 ^o 23'	2 ^o 51'		
0.38	0.76	0.45	0.31	0.18	1.08	0.62	0.61	0.45	0.23	0.39	1.74	1.58		
506	442	529	357	385	453	379	351	465	373	531	514	554		
0.036	0.110	0.071	0.029	0.020	0.156	0.075	0.088	0.048	0.036	0.043	0.181	0.187		
10.5	6.9	6.3	10.6	9	6.9	8.2	6.9	9.3	6.3	9.1	9.6	8.4		
HCN														
SR/HCN														

et en janvier 0.104. La méthode biochimique appliquée en juillet (feuilles pesant 0 gr. 31) et en octobre (feuilles pesant 0 gr. 38) montre la présence de 1.07 et 1.84 de saccharose (indices 616 et 570). Il y a donc une augmentation nette, encore plus accentuée si les résultats sont exprimés pour 100 feuilles. L'émulsine a libéré 0.181 et 0.187 de HCN (teneur non quantitative en juillet). Les rapports SR/HCN, 9.6 et 8.4, montreraient que le monoglucoside n'est pas seul.

Extraction. — Effectuée sur 180 gr. de feuilles en juillet ; le sable est hygroscopique. La cristallisation commence après 20' d'épuisement. Les cristaux purs obtenus fondent à 141° et ont pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -26.4$ ($p = 0.2044$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1.5'$) : c'est de l'amygdonitrileglucoside.

Fleurs. — Chauffées avec de l'alcool, elles donnent un distillat qui est troublé par addition d'eau ; elles renferment donc une essence soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

Prunus laurocerasus var. *camelliæfolia* Hort.

Laurier-cerise à feuilles de camellia. — L'amygdonitrileglucoside a été extrait de ses feuilles (novembre, 225 gr.) par épuisement à l'éther, au Soxhlet, de leur poudre sèche. Identification par le point de fusion (+ 147 à + 149°) et le pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -25^\circ$).

Nuttallia cerasiformis Torr. et Gray.

Arbrisseau de 1 m. 50, à port dressé, à feuilles obovales, entières, à fleurs *dioïques*, blanches, en grappes pendantes (fleurs mâles plus précoces que les fleurs femelles), à fruits drupacés, ovales, noirs.

L'acide cyanhydrique y a été signalé par GRESHOFF, en 1900 [44].

Echantillon étudié prélevé à Chevreiloup (pied *mâle*).

Rameaux. — Cueillis le 14 mai, des rameaux jeunes de l'année ayant au plus 15 cm. contiennent 0.003 de HCN (coeff. de dist. 1). Leur traitement donne lieu à un dépôt blanc amorphe, assez abondant (voir p. 106).

En octobre, leur teneur en HCN est sensiblement la même. La méthode biochimique a été appliquée aux rameaux de 1 an en octobre après la chute des feuilles, puis en mars, avant l'ouverture des bourgeons. Ils contiennent environ 0.35 de saccharose (indices 568 et 650). L'émulsine ne libère que 0.0025 de HCN en octobre mais elle hydrolyse en outre un hétéroside non cyanogénétique donnant 0.20 de S. R. et dont l'indice semble assez faible (285 et 363) (tableau V).

La recherche des hétérosides flavoniques dans les rameaux en octobre et mai a été négative.

La méthode d'extraction au sable appliquée à 240 gr. de rameaux (octobre) n'a permis d'obtenir aucune cristallisation. Après distillation à sec de la liqueur éthérée et défécation plombique, un essai à l'émulsine montre que l'éther a dissous, pour 100 gr. de rameaux : 0.001 de HCN, 0.019 de S. R. initial, 0.041 de sucre réducteur formé par l'émulsine (indice 461). Le principe non cyanogénétique est donc soluble dans l'éther.

Feuilles. — Des bourgeons prélevés le 9 mars contiennent 0.013 de HCN. Le 14 avril, les feuilles en fournissent 0.009 et en octobre 0.015 bien qu'elles commencent légèrement à jaunir.

La méthode biochimique a été appliquée en avril, juillet et octobre 1939. Tous les liquides d'essai laissent déposer des cristaux d'hétéroside flavonique : aussi, nous avons dû opérer sur des liqueurs diluées préalablement abandonnées à la cristallisation et filtrées. Certaines solutions déféquées ont une teinte jaunâtre gênante pour les lectures.

Le sucre réducteur formé par l'invertine est faible (maximum 0.12). L'émulsine donne des quantités de S. R. nettement supérieures à celles qui proviendraient de l'hétéroside cyanogénétique : les feuilles contiennent,

comme les rameaux, un autre hétéroside, que les indices 244 et 268 ne permettent pas d'identifier. En avril 1940, celui-ci a formé par action de l'émulsine 0.40 de S. R. (0.21 en avril 1939) ; des variations importantes peuvent donc se produire suivant les années.

TABLEAU V.

	<i>Nuttallia cerasiformis</i>					<i>Plagiospermum sinense</i>	
	Rameaux		Feuilles			Fleurs	Feuilles
	10 oct	9 mars	14 avr.	5 juil.	10 oct.	14 avril	10 sept.
α_1	+ 12'	+ 12'	+ 15'	— 1°10'	— 1°11'	+ 10'	— 42'
αi	— 24'	— 26'	0	— 1°24'	— 1°16'	— 20'	— 1°1'
$\alpha \acute{e}$	+ 9'	+ 14'	+ 19'	— 25'	0	+ 25'	— 36'
SR ₁	0.56	0.54	0.27	0.56	0.90	0.59	0.41
SR _i	0.95	0.90	0.39	0.65	0.90	0.88	0.61
SR _é	1.15	1.09	0.60	0.89	1.24	1.25	0.88
$\Delta \alpha i$	36'	38'	15'	14'	5'	30'	19'
Δ SR _i	0.39	0.36	0.12	0.09	0	0.29	0.20
Ii	650	568	—	—	—	580	631
$\Delta \alpha \acute{e}$	33'	40'	19'	59'	1°16'	45'	25'
Δ SR _é	0.20	0.19	0.21	0.24	0.34	0.37	0.27
I _é	363	285	—	244	268	493	648
HCN	0.0025	0	0.004	0.010	0.007	0.004	0
SR/HCN	—	—	(52)	(24)	(48)	(92)	—

La méthode d'extraction au sable appliquée à 100 gr. de feuilles (mars 1939) n'a fourni aucune cristallisation, l'hétéroside flavonique ayant été préalablement séparé. Un essai à l'émulsine effectué sur l'extrait éthéré amorphe montre que l'éther a dissous, pour 100 gr. de feuilles, 0.001 de HCN, 0.041 de S. R. initial, 0.109 de sucre réducteur formé par l'émulsine (indice 494). Il est possible que le principe non cyanogénétique, soluble dans l'éther, soit

identique à celui des rameaux. Il est différent de l'hétéroside flavonique car l'extrait qui le contient est immédiatement soluble dans l'eau froide, il ne précipite pas par le sous-acétate de plomb et l'émulsine l'hydrolyse facilement.

Recherche et extraction de l'hétéroside flavonique. — Les liqueurs provenant du traitement des feuilles par l'eau laissent déposer des cristaux jaunes particulièrement abondants si les feuilles sont cueillies au printemps, mais encore existants dans les feuilles jaunissantes d'octobre. 100 gr. de bourgeons et feuilles prélevés en mars et traités par l'alcool en ont fourni 0.60 brut. Le traitement des feuilles par l'alcool donne de meilleurs résultats que le traitement par l'eau.

La cristallisation de flavonolose a pu être observée avec 8 gr. de feuilles de *Nuttallia femelle* (Verrières, en août).

Extraction. — 1.350 gr. de feuilles (17 juillet) sont traitées par l'alcool. La distillation des teintures, dans l'alambic, laisse 1.600 cm³ de résidu aqueux qui est passé sur toile métallique puis sur étoffe pour éliminer la chlorophylle et autres substances insolubles. Après une agitation à l'éther, la solution aqueuse décantée, jaune pâle, est concentrée à 800 cm³, puis abandonnée en lieu frais, pendant 1 mois. Nous recueillons alors 3 gr. de cristaux. Des nouvelles concentrations suivies de repos permettent d'en obtenir encore 6 gr. brut.

Celui-ci a été purifié par 3 cristallisations dans l'eau : il se dissout bien dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement, en moins d'une heure. Produit pur obtenu : 4 gr. 6.

Nous n'avons pas identifié cet hétéroside : aussi, nous proposons de l'appeler provisoirement *nuttallo-flavonolose*.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Poudre jaune, moins verdâtre que le pruno-flavonolose ; il cristallise en petites aiguilles groupées en balais ou oursins pelucheux.

Point de fusion. — Il n'est pas net. La fusion commence

au bloc Maquenne à $+ 192^{\circ}$ mais la fusion instantanée n'est obtenue qu'à 198° . De nouvelles cristallisations dans l'eau pure ou l'eau saturée d'éther n'élèvent pas ce point de fusion.

Teneur en eau. — Par dessiccation à l'étuve de BOUILLOT dans le vide à 80° , le nuttallo-flavonoloside stable à l'air sec perd 11.79 % d'eau (en 2 h.)

(hydraté 0.6680 ; anhydre 0.5893).

Le produit sec exposé à l'air reprend en 24 h. 72 % de son eau, en 48 h. 91 %, en 3 jours la totalité.

Dans le vide sulfurique, la perte en eau est moindre : 7 % seulement (hydraté 0.6648 ; final 0.6182). Exposé à l'air, ce produit reprend la presque totalité de son eau en 3 h.

Solubilités. — Elles ont été déterminées à la température du laboratoire ($18-20^{\circ}$) par agitation continue du corps finement pulvérisé avec les différents solvants :

100 cm ³ d'eau distillée dissolvent	0.04 d'hétéroside anhydre	
— alcool à 95°	0.38	—
— ester acétique hydraté	0.015	—
— éther hydraté	0.012	—
— acétone anhydre	0.24	—

L'alcool à 95° et l'acétone anhydre sont donc les meilleurs solvants : 1 gr. de nuttallo-flavonoloside se dissout dans 263 cm³ d'alcool à 95° ou 416 cm³ d'acétone. Il cristallise en belles aiguilles par évaporation de sa solution acétonique.

Il se dissout facilement dans la pyridine, donnant une solution plus jaune que le pruno-flavonoloside.

Il est soluble dans la soude diluée avec coloration jaune et dans l'acide sulfurique.

Sa solution aqueuse précipite en jaune orangé par le sous-acétate de plomb.

Pouvoir rotatoire. — La dilution et la coloration des solutions aqueuses rendent la détermination du pouvoir rotatoire impossible : il est lévogyre (de $- 25^{\circ}$ à $- 50^{\circ}$).

Dans la pyridine, $\alpha_D = -55^\circ$ ($p = 0.0689$, stable à l'air ; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -46'$) ce qui donne pour pouvoir rotatoire spécifique de l'hétéroside anhydre $\alpha_D \neq -62^\circ$.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Pouvoir réducteur.* — 1 gr. d'hétéroside hydraté réduit la liqueur de Fehling comme 0.049 de glucose. 1 gr. d'hétéroside anhydre est donc équivalent à 0.055 de glucose.

Essai chronométrique de Charaux. — 0.05 d'hétéroside dissous dans 10 cm³ d'eau sont chauffés avec X gouttes de HCl : les flocons d'aglycone apparaissent après 39'.

L'ébullition est prolongée pendant 1/2 heure : l'aglycone recueilli et séché pèse 0.0247. Le filtrat contient le sucre provenant de l'hydrolyse : 0.0253 de S. R. exprimé en glucose. Le nuttallo-flavonolose fournit donc par hydrolyse environ 52 % de son poids d'aglycone et 54 % de sucre réducteur.

Remarquons que le même essai chauffé seulement pendant 10 minutes donne une cristallisation d'aglycone par refroidissement. La quantité de S. R. formée correspond déjà à une hydrolyse presque totale. Au cours des 30 minutes suivantes, il y a donc une action différente d'une hydrolyse.

L'essai de CHARAUX fait avec 0.25 d'hétéroside, 10 cm³ d'eau et X gouttes de HCl donne lieu à une dissolution totale de l'hétéroside après 10' et à l'apparition de l'aglycone après 15'10". Le chauffage est maintenu pendant 1 h. La solution séparée de l'aglycone donne au tube de 2 dm. une déviation $\alpha_D = +28'$. En dosant le sucre réducteur formé, celui-ci aurait pour pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D = +28^\circ$. Nous en déduisons qu'il ne s'agit pas exclusivement de glucose et que le nuttallo-flavonolose renferme peut-être aussi dans sa molécule un sucre moins dextrogyre (rhamnose ?). Nous n'avons pas identifié ces sucres.

Hydrolyse diastasique. — 0.04 d'hétéroside réduit en poudre fine mélangés avec 10 cm³ d'eau distillée et 0 gr. 10 de rhamnodiastase sont agités continuellement pendant 7 jours, à 20°. Un peu d'aglycone apparaît et le pouvoir

réducteur de la solution augmente (S. R. initial pour 10 cm³, 0.002 ; final 0.0085 ; S. R. théorique que donnerait l'hydrolyse totale 0.021).

La rhamnodiastase a donc une faible action sur le nuttallo-flavonolosite.

Dans les mêmes conditions, l'action de l'émulsine est insignifiante ou nulle (S. R. initial 0.002 ; final 0.003) et l'aglycone ne se forme pas. Les poudres fermentaires de bourgeons et de fleurs n'agissent pas davantage.

Etude de l'aglycone. — Poudre jaune en longues et fines aiguilles, fondant nettement au bloc Maquenne à 316°. Elle est identique au *quercétol*. Celui-ci fond également à 316° et le mélange intime des 2 produits a le même point de fusion.

Il est soluble dans l'alcool à 95°, dans l'acide sulfurique. Avec la soude à 10 %, il donne une solution fortement colorée en jaune.

A froid, 0.10 d'aglycone additionnés de 2 cm³ d'acide acétique et de IV gouttes de brome donnent après 3/4 d'heure, une substance verte amorphe qui cristallise en aiguilles jaunes dans un mélange à parties égales d'alcool à 95° et d'acide acétique. Ce dérivé bromé fond à 240-242° (point de fusion moins net que celui du *quercétol*) ; c'est du *bromoquercétol*. Il est soluble dans la soude diluée avec coloration jaune-orangé.

Fleurs. — Peu odorantes, contiennent en avril 0.005 de HCN. Leur S. R. initial est peu élevé (0.59) ; l'invertine indique la présence de saccharose (indice 580) ; l'émulsine libère 0.004 de HCN et 0.40 de S. R., ce qui montre l'existence d'un hétéroside non cyanogénétique comme dans les autres parties de la plante.

Les fleurs fournissent aussi du *nuttallo-flavonolosite*. 50 gr. de fleurs (traitées par l'alcool) ont donné lieu à une cristallisation abondante dans leur liqueur aqueuse après agitation à l'éther. Les cristaux recueillis et purifiés par une cristallisation dans l'eau pèsent 0.095. Point de fusion 192°. Mélangés intimement au mortier avec du nuttallo-

flavonolosite, ils conservent le même point de fusion. L'essai chronométrique de CHARAUX fait apparaître les flocons d'aglycone après 43 minutes. L'aglycone recueillie fond à 313° (quercétol).

Les fleurs en contiennent moins que les feuilles à la même époque.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 2 jours, à 18° :

Feuilles (mai)	4°10'
— (octobre)	2°20'
Fleurs (avril)	7°26'

L'invertine est plus active dans les fleurs que dans les feuilles ; ces dernières en contiennent plus en mai qu'en octobre.

Emulsine. — Les poudres fermentaires de rameaux, feuilles et fleurs hydrolysent rapidement l'amygdonitrile-glucoside.

Amylase. — A 40°, l'empois d'amidon a été totalement liquéfié en 6 jours par la poudre fermentaire de fleurs.

Les feuilles renferment une amylase moins active ne liquéfiant pas totalement l'empois dans le même temps. L'activité décroît de mai à octobre : cependant, l'amylase a été mise en évidence dans les feuilles légèrement jaunissantes.

Pectase. — Trouvée dans le jus des feuilles, en mai (coagulation en moins d'une heure à 33°).

Plagiospermum sinense Oliver.

Arbuste de 1 à 2 m., épineux, à feuilles caduques elliptiques lancéolées, aiguës, dentées, à fleurs jaunâtres, petites, précoces, à fruits ovoïdes, écarlates.

Les rameaux et feuilles broyés dégagent une odeur peu agréable rappelant celle de *Nuttallia cerasiformis*.

Ils ne contiennent pas de HCN (avril, septembre).

Rameaux. — En septembre, l'action de l'invertine est faible (0.07 de S. R.). L'émulsine forme 0.09 de S. R., montrant la présence d'une petite quantité d'hétéroside.

Feuilles. — En septembre, elles renferment environ 0.20 de saccharose. L'émulsine forme 0.27 de S. R., mettant ainsi en évidence la présence d'un hétéroside non cyanogénétique (tableau V) ; en avril, ce S. R. n'est que 0.16.

La recherche de la pectine a été négative.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (3 avril).....	2°47'
— (10 sept.)	2°6'
Fleurs (3 avril)	8°17'

Les fleurs sont donc nettement plus actives que les feuilles.

Emulsine. — La poudre fermentaire de feuilles hydrolyse l'amygdonitrileglucoside : elle est 2 fois plus active en avril qu'en septembre.

Amylase. — L'empois a été totalement liquéfié en 24 h. à 33° par la poudre de feuilles (avril). En septembre, l'amy-lase, moins active, est encore nettement saccharifiante.

Pectase. — 20 gr. de feuilles broyées avec 30 cm³ d'eau donnent par expression un liquide épais qui dans les conditions habituelles a coagulé totalement en moins d'une heure.

CONCLUSION. — Tous les *Prunus* examinés renferment de l'acide cyanhydrique. Cependant, l'hétérogénéité anatomique des Prunées se retrouve dans leur étude biochimique.

Le *Prunus nana* et le *P. Davidiana* ont au point de vue botanique des affinités certaines : ce sont des *Amygdalus*. Chimiquement, ils ont aussi plusieurs points communs : teneur élevée en HCN surtout dans les feuilles, diminution de HCN par immersion dans l'eau, forte activité diastasi-que, etc...

Le *P. laurocerasus* présente aussi ces caractères, il se rapproche des *Amygdalus*, ce que traduit déjà son nom de Laurier-amandier.

Par contre, le *P. triloba* considéré comme *Amygdalopsis* s'éloigne des Amandiers par sa faible teneur en HCN surtout localisé dans ses rameaux, par sa faible activité diastasique et la présence de son hétéroside flavonique. Il se rapproche des *Armeniaca* représentés par le *P. tomentosa* et *P. brigantiaca*.

Les *P. Pissardi* et *P. myrobalana versicolor*, variétés du *P. cerasifera* sont très voisines ; remarquables par leur activité diastasique et leur HCN surtout localisé dans les feuilles, elles ont des affinités avec le *P. pseudo-cerasus Sieboldi* ; le *P. divaricata* est un intermédiaire entre elles et les *Armeniaca*.

Les hétérosides flavoniques semblent fréquents dans les Prunées : nous les avons mis en évidence dans 5 espèces. Bien qu'ils ne soient pas identifiés, les 3 hétérosides étudiés sommairement sont du groupe du *quercitroside* (quercitrin).

II. — POMACÉES

Malus spectabilis Ait.

Petit arbre à feuilles ovales, dentées, à fleurs roses en corymbes multiflores.

Rameaux. — 130 gr. d'écorces de petits rameaux (janvier), séchées, pulvérisées et épuisées par l'éther *hydraté* au Soxhlet ont permis d'obtenir 4 gr. 2 de phlorizoside brut qui a été purifié par 2 cristallisations dans l'eau.

A été identifié par son pouvoir rotatoire en solution dans l'acétone ($\alpha_D = -51^\circ$) et son point de fusion ($+109^\circ$).

Le phlorizoside a été extrait de l'écorce du tronc de Pommier par ROCHLEDER en 1867 [79].

Feuilles et fleurs. — Les pétales contiennent 2.28 de S. R. initial, les autres parties de la fleur 0.34, soit 1.41 pour les fleurs entières tandis que les feuilles, à la même époque, n'en donnent que 0.68.

Le jus des feuilles, en avril, renferme une pectase active (coagulation en 15'). Les feuilles broyées brunissent rapidement.

Les rameaux, feuilles et fleurs ne renferment pas de HCN.

Pirus communis L.

Poirier commun.

BOURQUELOT et FICHTENHOLZ ont extrait l'arbutoside des rameaux et feuilles de nombreuses variétés de Poiriers [15].

Nous avons seulement examiné les fleurs au point de vue diastasique (avril).

Elles contiennent de l'invertine (déviation en 24 h. à 33° : $8^{\circ}17'$), de l'émulsine provoquant rapidement le dédoublement de l'amygdonitrileglucoside, de l'amylase liquéfiant totalement l'empois d'amidon en 2 j. à 20° . La poudre fermentaire mise dans l'eau donne une solution noirâtre, rose pâle après défécation : les fleurs contiennent sûrement de l'arbutoside, comme les autres parties de la plante.

La pectase a été trouvée dans le jus des feuilles en avril (coagulation en 1 heure).

Pas de HCN dans les rameaux, feuilles et fleurs.

Cydonia vulgaris Pers.

Cognassier commun.

L'amygdaloside a été extrait de ses graines par STOCKMANN [93]. La présence d'un hétéroside à HCN dans ses feuilles a été signalée par GRESHOFF en 1906 [45] ; par la méthode biochimique, BOURQUELOT et FICHTENHOLZ [15] ont obtenu pour indice 344 et ont conclu à la présence probable du prulaurasoside.

Echantillons étudiés prélevés au Jardin des Plantes.

Rameaux. — Au moment de la chute des feuilles, les rameaux de 1 an n'ont donné, par action de l'émulsine, que 0.06 de S. R., sans libération de HCN.

L'épuisement par l'éther hydraté des écorces sèches cueillies en février n'a dissous aucun hétéroside : l'extrait éthéré amorphe repris par l'eau chaude n'avait qu'un pouvoir rotatoire insignifiant et invariable par action de l'émulsine.

Feuilles. — Elles ont, au printemps, une saveur de HCN d'autant plus forte qu'elles sont plus jeunes ; celle-ci est surtout nette dans les pétioles et les jeunes tiges vertes.

TABLEAU VI.

	<i>Pirus communis</i>	<i>Pyronia Veitchi luxemb.</i>			<i>P.-C. Danieli</i>			<i>P.-C. Winkleri</i>			<i>Cydonia vulgaris</i>					
		Rameaux			Rameaux			Rameaux			Feuilles		Fleurs		Fruits	
		8 nov.	8 nov.	10 déc.	9 déc.	8 nov.	10 nov.	16 avril	25 juil.	8 nov.	Pétales 14 avril	Restes 14 avril	20 juill.	13 nov.		
α_1	— 5'	— 47'	— 19'	— 33'	— 18'	— 15'	— 15'	— 15'	— 36'	— 40'	— 50'	— 1030'	— 53'	— 4015'		
α_1	— 1027'	— 47'	— 19'	— 33'	— 18'	— 50'	— 21'	— 50'	— 108'	— 46'	— 1010'	0	— 1012'	— 504'		
α_2	— 2'	— 47'	— 19'	— 33'	— 18'	— 7'	— 17'	— 7'	— 56'	— 33'	— 1010'	0	— 109'	— 504'		
SR ₁	0.32	0.28	0.68	0.39	0.39	0.21	0.28	0.21	0.16	0.37	2.95	1.39	0.36	5.24		
SR ₁	1.41	1.27	2.45	1.09	1.09	0.56	0.67	0.56	0.47	0.90	3.10	2.22	0.56	5.80		
SRé	2.10	1.61	2.76	1.29	1.29	0.85	0.73	0.85	0.49	1.10	3.10	2.26	0.56	5.80		
$\Delta\alpha_1$	1022'	1047'	306'	1011'	1011'	35'	46'	35'	32'	36'	20'	1030'	19'	49'		
Δ SR ₁	0.79	0.99	1.77	0.70	0.70	0.35	0.39	0.35	0.31	0.53	0.15	0.83	0.20	0.56		
Li	578	555	571	591	591	600	508	600	581	883	450	553	631	685		
$\Delta\alpha_2$	1025'	28'	33'	19'	19'	43'	4'	43'	12'	13'	0	0	3'	0		
Δ SRé	0.99	0.34	0.31	0.20	0.20	0.29	0.06	0.29	0.02	0.20	0	0.04	0	0		
Ié	698	728	563	631	631	404	—	404	—	—	—	—	—	—		
HCN	0	0	0	0	0	0.044	0	0.044	0	0	0	0	0	0		
SR/HCN	—	—	—	—	—	6.5	—	6.5	—	—	—	—	—	—		

En juin-juillet, seules les plus petites feuilles ont encore une légère saveur.

Elles ont été soumises à la méthode biochimique en avril, juillet et novembre (feuilles tombantes). L'invertine a formé respectivement 0.35, 0.31 et 0.53 de S. R. ; les indices 600 et 581 correspondent au saccharose ; l'indice 883 est aberrant. En avril, l'émulsine met en liberté 0.044 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 6.5$ indique la présence exclusive du monoglucoside cyanogénétique. L'indice 404, intermédiaire entre ceux de l'amygdonitrileglucoside et du prulaurasoside montrerait une isomérisation partielle du premier.

En juillet et novembre, l'émulsine forme un peu de S. R. sans production de HCN : les feuilles n'en contiennent plus (tableau VI).

Extraction. — Tentée sur 600 gr. de feuilles cueillies le 4 avril 1935, par la méthode au sable, elle n'a donné qu'un extrait éthéré pesant moins de 0.03 et contenant seulement des traces de HCN. Le sable épuisé ne renfermait plus que 0.0005 de HCN pour 100 gr. de feuilles, mais il était très riche en S. R. initial. L'amygdonitrileglucoside avait donc subi une hydrolyse totale au moment de la stabilisation ; l'odeur de HCN avait d'ailleurs été nettement perçue.

L'opération recommencée 1 mois plus tard sur 300 gr. de feuilles a permis d'obtenir une cristallisation rapide, presque pure. L'amygdonitrileglucoside purifié par une nouvelle cristallisation dans l'éther a été identifié par son pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -25^{\circ}6$

$$(p = 0.1494 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -46')$$

et par son isomérisation en milieu de $pH = 8.6$

$$(\text{initial} : -49' ; \text{final} : -1^{\circ}36').$$

La déviation finale observée correspond au pouvoir rotatoire spécifique du prulaurasoside ($\neq -50^{\circ}$).

La recherche des hétérosides flavoniques (juin) a été négative.

Fleurs. — Seuls, les pédoncules floraux ont une saveur cyanhydrique. Nous avons séparé les pétales du reste de la fleur. Les pétales, blancs teintés de rose (14 avril), renferment 2.95 de S. R. initial. L'action de l'invertine est faible ; celle de l'émulsine est nulle. Ils ne contiennent pas de HCN.

Le reste de la fleur fournit seulement 1.39 de S. R. initial mais en plus, 0.79 de saccharose (indice 553) ; l'émulsine a une action insignifiante et la recherche de l'acide cyanhydrique est négative.

Fruits. — Examinés en juillet (poids moyen 8 gr. 5) et en novembre (poids moyen 150 gr.). Le S. R. initial, pour 100 gr. de pulpe est de 0.36 dans les premiers, 5.24 dans les seconds. Le S. R. formé par l'invertine augmente moins : de 0.20, il passe à 0.56 (indices 631 et 685, donc saccharose). L'émulsine est sans action.

Notons que les jeunes fruits coupés brunissent rapidement.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (mai)	3°58'	
Feuilles tombantes (novembre)	1°19'	
Fleurs {	sépales	4°26'
	pétales	5°2'
	étamines.....	7°56'
	ovaires.....	6°51'

Toutes les parties de la fleur sont donc riches en invertine, surtout les étamines et l'ovaire. Les feuilles jeunes sont plus actives que les feuilles âgées.

Emulsine. — Existe dans toutes les parties de la fleur : l'action de la poudre fermentaire d'étamines sur l'amygdonitrileglucoside est 2 fois plus rapide que celle de pétales et d'ovaires.

Amylase. — Toutes les parties de la fleur renferment une

amylase liquéfiant totalement l'empois d'amidon en 3 ou 4 jours à 33°.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles (avril), les pétales et le reste de la fleur. Les essais effectués sur le jus de ces organes ont donné des coagulations en 30' à 40°.

La pectase des étamines s'est révélée particulièrement active ; elle coagule la pectine des fruits de *Cotoneaster*.

Cydonia cathayensis Hemsl.

(= *Chænomeles cathayensis* Schneid.).

Arbrisseau de 4 à 5 m., à branches fortes, raides, munies de grosses épines, à feuilles elliptiques, à fleurs rosées ou saumonées, sessiles, fasciculées, à fruits sessiles ovales, gros, d'abord verts puis jaunes à maturité, odorants et comestibles.

Echantillon étudié prélevé à Chevreloup.

Feuilles. — Elles renferment 0.006 de HCN au moment de la floraison (mai). A la fin de juillet, leur face inférieure jaunit légèrement ; elles n'en contiennent plus.

Fruits. — Examinés en juillet, septembre et novembre.

En juillet, le fruit cueilli pèse 143 gr. : sa chair est verte, amère, résistante ; 14 gr. de graines sont réparties dans 5 loges parcheminées blanches qui brunissent rapidement quand on les coupe. La pulpe verte contient 0.64 de S. R. initial. L'action de l'invertine est faible, celle de l'émulsine est nulle. Pas d'acide cyanhydrique.

En septembre, le fruit cueilli pèse 240 gr. L'épaisseur de la chair verte a augmenté par rapport à la partie blanche centrale. Elle est plus aqueuse, moins résistante au couteau. Elle contient 2.46 de S. R. initial.

En novembre, les fruits encore verts sont presque tous tombés ; quelques-uns jaunissent légèrement (poids moyen 340 gr.). Ils contiennent 2.73 de S. R. initial auquel l'invertine en ajoute 0.10. Leur teneur en eau étant 84 %, le S. R.

initial exprimé pour 100 gr. de substance sèche devient 17.06.

Les fruits tombés sont laissés en lieu sec pour l'achèvement de leur maturation. Au bout d'un mois, ils sont jaunes, faciles à couper, odorants. Ils contiennent 2.59 de S. R. initial et l'invertine a une action très faible. Comme ils ont perdu 4 % d'eau, leur teneur en S. R. initial exprimée pour 100 gr. de fruits tombés devient 2.48. Il y a donc une légère diminution du S. R. pendant la maturation.

Laissés à 18°, ces fruits mûrs brunissent après quelques semaines et leur perte en eau s'accroît. En janvier, ils ont perdu (depuis leur chute) 29.4 % d'eau. Leur pulpe, brune, contient 1.68 de S. R. initial ; en exprimant ce résultat pour 100 gr. de fruits tombés, il devient 1.18. Le S. R. des fruits a donc diminué de 57 % depuis leur chute et leur liquide d'essai est devenu plus lévogyre.

La pulpe contient un peu d'amidon en juillet ; en septembre sa recherche a été négative. Par contre, elle est riche en pectine et celle-ci a donné les réactions caractéristiques de la pectine de coing, y compris la coagulation avec la pectase de Sureau (juillet et septembre).

Graines. — Examinées en juillet, septembre et novembre, en même temps que les fruits.

En juillet, elles sont douces au toucher, glissantes, pèsent environ 0 gr. 11 et leur broyage a dû être effectué en présence de sable. Elles sont entourées d'une substance mucilagineuse sur laquelle les réactions de la pectine sont négatives (fait déjà signalé par M. JAVILLIER [59], pour les graines de *Cydonia vulgaris*). Elles contiennent 0.83 de S. R. initial, 0.73 de saccharose (indice 624) et l'émulsine ne libère pas de HCN.

En septembre, les graines n'ont guère augmenté de poids (0 gr. 12) ; leur tégument a bruni et présente toujours sa substance mucilagineuse. Leur saveur est cette fois nettement cyanhydrique. Leur S. R. initial n'est plus que 0.26, leur saccharose a diminué légèrement (0.65) mais l'émulsine

forme 0.045 de HCN. Le rapport SR/HCN = 12.2 est légèrement inférieur à celui de l'amygdaloside.

En novembre, les graines pèsent de 0.11 à 0.15 suivant les coings ; leur aspect n'a pas changé ; leur mucilage est moins abondant. Leur S. R. initial est tombé à 0.14 mais le saccharose et l'HCN n'ont pas varié. Bien qu'à notre connaissance, l'amygdaloside n'ait pas été extrait des graines de *C. cathayensis*, sa présence n'est pas douteuse. Toutefois, le rapport SR/HCN = 11.5 n'exclut pas la coexistence possible d'un peu d'amygdonitrileglucoside. La faible quantité de graines dont nous disposons n'a pas permis de le vérifier.

TABLEAU VII.

	<i>Cydonia cathayensis</i>						
	Fruits					Graines	
	25 juillet	24 sept.	1 ^{er} nov.	Mûris 27 nov.	Brunis 19 janv.	25 juillet	1 ^{er} nov.
α_1	— 1°20'	— 55'	— 1°05'	— 1°30'	— 3°20'	+ 30'	+ 1°51'
α_i	— 1°33'	— 1°08'	— 1°14'	— 2°	— 3°20'	— 44'	+ 43'
$\alpha_é$	— 1°38'	— 1°06'	— 1°18'	— 2°	— 3°20'	— 28'	+ 1°58'
SR ₁	0.64	2.46	2.73	2.59	1.68	0.83	0.14
SR _i	0.68	2.48	2.83	2.67	1.69	1.60	0.81
SR _é	0.68	2.48	2.83	2.67	1.69	1.60	1.33
$\Delta\alpha_i$	13'	13'	9'	30'	0	1°14'	1°08'
Δ SR _i	0.04	0.02	0.10	0.08	0.01	0.77	0.67
li	—	—	—	—	—	624	591
$\Delta\alpha_é$	5'	2'	4'	0	0	16'	1°15'
Δ SR _é	0	0	0	0	0	0	0.52
I _é	—	—	—	—	—	—	416
HCN	0	0	0	0	0	0	0.045
SR/HCN	—	—	—	—	—	—	11.5

En résumé, l'acide cyanhydrique apparaît dans la graine entre juillet et septembre. Le S. R. initial diminue au cours de sa maturation. Dès le 24 septembre, bien que le fruit

soit encore vert, la graine avait atteint sa maturité au point de vue biochimique.

Recherche des diastases. — *Invertine*. — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (juin).....	1°11'
Pulpe du Coing mûr.....	8'
— bruni	20'

La pulpe de coing renferme donc très peu d'invertine mais celle-ci augmente légèrement par le brunissement.

Amylase. — Recherche négative dans la pulpe des fruits (septembre).

Pectase. — Recherche négative dans la pulpe, en juillet, septembre et novembre.

Cydonia japonica Pers.

(= *Chænomeles japonica* Lindl.).

Arbuste de 1 m. 50, à rameaux raides étalés, à feuilles ovales sub-sessiles, souvent fasciculées, à fleurs sessiles orangé-rouge, à fruits assez gros, odorants, non comestibles.

L'amygdaloside a été extrait de ses graines par STOCKMANN [93]. BRUNSWIK indique sa présence probable dans ses feuilles [19].

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Racines. — Donnent en juillet 0.032 de HCN (coeff. de dist. 0).

Rameaux. — Des dosages de HCN effectués sur des rameaux de 1 an, en avril, juillet et décembre ont donné pour teneurs respectives 0.022, 0.009 et 0.012 (coeff. de dist. = 0 dans les 3 cas).

En avril, les rameaux contiennent 0.38 de saccharose (indice 585). Le rapport SR/HCN = 7.6 indique la présence

presque exclusive du monoglucoside à HCN (tableau VIII).

Extraction. — Effectuée sur 300 gr. de rameaux (février). Nous avons obtenu une petite quantité de cristaux tapissant les parois du ballon. Après une cristallisation dans l'ester acétique, ils ont été identifiés à l'amygdonitrileglucoside par leur point de fusion 140° et leur pouvoir rotatoire ($\alpha_D^{20} = -27^{\circ}$).

Feuilles. — Elles contiennent, en avril, 0.040 de HCN (coeff. de dist. 0.9). Par la méthode biochimique, l'invertine montre la présence de 1.13 de saccharose (indice 600) et l'émulsine ne libère que 0.030 de HCN (perte à la stabilisation). Le rapport SR/HCN égal à 7.3 et l'indice 400 font conclure à l'existence d'amygdonitrileglucoside partiellement isomérisé en prulaurasoside.

Fleurs. — Les sépales et l'ovaire ont une saveur nettement cyanhydrique (non les pétales). Les pétales et le reste de la fleur ont été examinés séparément.

Le S. R. initial trouvé dans les pétales (2.81) est 3 fois plus élevé que dans les feuilles. L'action de l'invertine est faible ; celle de l'émulsine forme 0.17 de S. R. Les pétales ne contiennent pas de HCN.

Le reste de la fleur n'a donné que 0.94 de S. R. initial, mais l'invertine montre la présence de 0.40 de saccharose (indice 547). L'émulsine libère 0.028 de HCN ; le rapport SR/HCN = 8.2 et l'indice 460 font conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside.

Le dosage direct de HCN dans les fleurs entières donne un résultat plus élevé : 0.033 (perte à la stabilisation).

Fruits. — Examinés en novembre après leur chute, ils sont jaunes, mûrs, très aqueux et pèsent 70 gr. Leur pulpe fraîche contient 1.70 de S. R. initial : la déviation lévogyre du liquide laisse supposer qu'il s'agit surtout de sucre interverti. L'action de l'invertine est faible ; celle de l'émulsine, nulle.

La pulpe étudiée contient 87.8 % d'eau : la teneur en

S. R. initial pour 100 gr. de substance sèche est donc 13.93, c'est-à-dire nettement inférieure à celle qui est indiquée par KOCHS (34.8 %) [62].

La présence de pectine a été vérifiée par les réactions de la pectine de coing, y compris sa coagulation avec la pectase du Sureau.

Graines. — En novembre, des graines de 0 gr. 08 contiennent 1.47 de saccharose (indice 550). L'émulsine forme 0.044 de HCN ; le rapport SR/HCN = 13.8 traduit la présence d'amygdaloside.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux (mars).....	42'
Feuilles (mai).....	2°
— (novembre).....	33'
Fleurs (mars)	3°6'
Fruits (novembre).....	2' (?)
Graines (novembre)	40'

Les fleurs sont donc riches en invertine, puis viennent les feuilles jeunes. La pulpe des fruits n'en contient pas.

Emulsine. — Bien qu'ils ne fournissent pas de HCN, les pétales contiennent une émulsine aussi active que les jeunes feuilles de *Prunus Pissardi*.

Amylase. — Recherche positive dans les fleurs (liquéfaction totale de l'empois en 4 jours à 20°), négative dans les rameaux, feuilles (octobre), fruits et graines.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles et les fleurs (avril) : coagulation en 30 minutes (les feuilles ont été broyées avec la moitié de leur poids d'eau ; le jus des fleurs a été utilisé tel quel).

Toutes les variétés de *C. japonica* qui ont été examinées renferment HCN : *alba*, *luteo viridis*, *atrosanguinea*, *sulfurea*.

TABLEAU VIII.

	<i>C. japonica</i>					<i>C. Maulei</i> Rameaux et feuilles		
	Rameaux 16 avril	Feuilles 16 avril	Fleurs		Fruits 15 oct.	Graines 15 oct.	11 juin	8 oct.
			Pétales 31 mars	Restes 31 mars				
α_1	+ 5'	+ 19'	- 1018'	+ 22'	- 106'	+ 2048'	- 35'	0
α_2	- 35'	- 1039'	- 1028'	- 24'	- 1010'	0	- 1038'	- 1045'
α_3	- 9'	- 106'	- 102'	+ 6'	- 1010'	+ 54'	- 1018'	- 1030'
SR ₁	0.35	0.94	2.81	0.94	1.70	0.22	0.37	0.43
SR ₂	0.74	2.12	2.96	1.36	1.77	1.76	0.99	1.44
SRé	0.87	2.34	3.13	1.59	1.77	2.37	1.21	1.54
$\Delta\alpha_1$	40'	1058'	10'	46'	4'	2048'	103'	1045'
Δ SR ₁	0.39	1.18	0.15	0.42	0.07	1.54	0.62	1.01
I ₁	585	600	—	547	—	550	590	577
$\Delta\alpha_2$	26'	33'	26'	30'	0	54'	20'	15'
Δ SRé	0.13	0.22	0.17	0.23	0	0.61	0.22	0.10
Ié	300	400	391	460	—	677	660	—
HCN	0.017	0.030	0	0.028	0	0.044	0.022	0.012
SR/HCN	7.6	7.3	—	8.2	—	13.8	10	8.3

***Cydonia Maulei* Masters**

(= *Chænomeles Maulei* Laval.)

Arbrisseau de 1 m. à feuilles fasciculées, à fleurs rouge-orangé, sessiles, fasciculées, à fruits globuleux jaunes.

HCN y a été signalé par ROSENTHALER en 1926 [87].

Echantillons étudiés prélevés à Chevreteux.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique appliquée aux rameaux avec feuilles en juin et octobre indique la présence de 0.59 et 0.96 de saccharose (indices 590 et 577) et l'émulsine forme 0.022 et 0.012 de HCN. Les rapports SR/HCN égaux à 10 et 8.3 font penser à l'amygdonitrileglucoside (tableau VIII).

Extraction. — Effectuée sur 180 gr. de rameaux et feuilles (avril). La liqueur éthérée, distillée partiellement, a laissé cristalliser après 5 jours, une rosace de fines lamelles, bien pures, fondant à $+141^{\circ}$ et dont le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -25.7$ ($p = 0.0776$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -24'$) : c'est de l'amygdonitrileglucoside.

Fruits. — Un fruit mûr tombé (novembre) pesant 50 gr. contient dans sa pulpe fraîche 1.44 de S. R. initial (teneur en eau 85,6 %), soit 10 % pour sa substance sèche. L'invertine et l'émulsine sont sans action.

La pectine a été caractérisée par ses réactions habituelles.

Les graines ont fourni 0.036 de HCN.

Recherche des diastases. — L'invertine existe dans les feuilles mais nous n'avons pas pu la mettre en évidence dans les fruits. Ceux-ci ne renferment pas non plus de pectase.

***Pyro-Cydonia Winkleri* Daniel**

Apparu en 1913 à Rennes au-dessous du bourrelet d'un Poirier Bon Chrétien Williams greffé sur Cognassier.

Arbuste à aspect de Cognassier, à rameaux sinueux et grêles, à feuilles minces, lancéolées, acuminées, obtuses à la base, gondolées, feutrées. Ne fleurit pas. Se rapproche du Cognassier.

Rameaux. — Un essai biochimique effectué en décembre sur des petits rameaux montre l'existence de 0.67 de saccharose (indice 591) ; l'émulsine forme 0.20 de S. R., avec retour de déviation de 19'. La quantité d'hétéroside ainsi décelée est trop faible pour nous permettre de rechercher s'il s'agit d'arbutoside (tableau VI). Les rameaux ne contiennent pas de HCN (juillet et décembre).

Feuilles. — L'acide cyanhydrique a été signalé dans les feuilles par CORMIER (1935) [26] qui en a trouvé 0.090 tandis que les feuilles de son parent Cognassier n'en contenaient que 0.011. Cependant, CORMIER ne précise pas la date de ses dosages.

Sur un échantillon du Jardin des Plantes, de 1 m. 50 de hauteur, nous avons obtenu les résultats suivants, pour 100 gr. :

1 ^{er} mai	limbes de 3,5 cm. × 1,5 cm.	0.103 ;	coeff. de dist.	0.85
25 mai		0.026	—	0.63
18 juillet		0.005	—	0
27 sept.	(encore bien vertes)	0.0015	—	0

L'acide cyanhydrique diminue donc très rapidement au début de l'été ; sa saveur est seulement nette dans les pétioles et limbes en mai et juin.

Certains pieds de *P.-C. Winkleri* du Jardin des Plantes présentent des feuilles beaucoup plus grandes (limbes 6 cm. × 4,5 cm.), acuminées, obtuses à la base, non feutrées, différentes de celles du Poirier et du Cognassier mais ressemblant plutôt à ces dernières en automne. Ces feuilles appartiendraient à la forme *P.-C. Lotsyi* observée par DANIEL. Certains échantillons du Jardin des Plantes montrent d'ailleurs des feuilles des 2 sortes, sur des pousses

différentes. Ces grandes feuilles ne contiennent pas de HCN, même au début de mai.

Pyro-Cydonia Danieli Winkler

Apparu en 1902 à Rennes au niveau du bourrelet d'un Poirier Bon Chrétien Williams greffé sur Cognassier.

Arbuste à aspect de Cognassier, à rameaux épais, à feuilles minces, ovales, parfois acuminées, irrégulièrement dentées. Ne fleurit pas. Se rapproche nettement du Poirier.

Rameaux. — Un essai biochimique effectué en décembre sur des jeunes rameaux prélevés au Jardin des Plantes montre la présence de 1.68 de saccharose (indice 571); l'émulsine forme 0.31 de S. R. avec retour de déviation de 33'. L'indice 563 fait penser à l'arbutoside mais l'existence de ce principe n'est nullement démontrée (tableau VI).

La recherche de l'acide cyanhydrique dans les rameaux et les feuilles (juin) a été négative.

L'invertine, l'émulsine et la pectase ont été trouvées dans les feuilles de *P.-C. Winkleri* et *P.-C. Danieli* (mai).

Pyronia Veitchii var. *luxemburgiana* A. Guillaumin

Obtenu par hybridation du Poirier et du Cognassier. Arbre vigoureux à aspect de Poirier, à bois brun et dur, à feuilles vert clair, ovales, aiguës ou obtuses au sommet, arrondies à la base, à fleurs rose-pâle, à fruits ovoïdes (à chair très médiocre).

Rameaux. — Examinés en novembre, les jeunes rameaux provenant du jardin du Luxembourg contiennent 0.94 de saccharose (indice 555). L'émulsine forme 0.34 de S. R. L'indice 728 correspond à l'arbutoside.

Un essai biochimique comparatif effectué en novembre sur les rameaux d'un Poirier (Beurré Diel) donne des

résultats semblables : 0.75 de saccharose, 0.99 de S. R. par action de l'émulsine (indice 698). L'arbutoside serait donc 3 fois moins abondant dans les rameaux de *Pyronia* que dans ceux du Poirier examiné (tableau VI).

CONCLUSION. — Le *Malus spectabilis* et le *Pirus communis* se distinguent des *Cydonia* par leurs hétérosides (phlorizoside et arbutoside) et par l'absence de HCN dans leurs organes végétatifs. Parmi les *Cydonia*, les *Eu-Cydonia* eux-mêmes diffèrent des *Chænomeles* par une localisation beaucoup plus restreinte de leur HCN.

Par la présence de HCN dans ses feuilles et par la faible quantité de principes hydrolysables par l'émulsine dans ses rameaux, le *P.-C. Winkleri* se rapproche du Cognassier. Par la présence probable d'arbutoside et l'absence de HCN, le *Pyronia* — et le *P.-C. Danieli* — se rapprochent nettement du Poirier.

Le S. R. formé par l'émulsine décroît du Poirier au Cognassier en passant par le *Pyronia*, le *P.-C. Danieli* et le *P.-C. Winkleri*.

Ainsi, les ressemblances anatomiques sont vérifiées par des analogies biochimiques.

Mespilus germanica L.

Néflier commun.

Echantillons étudiés prélevés à Bellevue.

Les rameaux (février), les bourgeons et jeunes feuilles (mars et avril), les fleurs en mai et les nèfles en septembre ne renferment pas d'acide cyanhydrique.

Rameaux. — En février, les rameaux de 1 an contiennent 0.51 de saccharose (indice 549). L'action de l'émulsine est faible (tableau IX).

Feuilles. — En avril, elles donnent 0.18 de S. R. par l'invertine. L'émulsine est sans action.

Des liqueurs provenant du traitement des feuilles par l'eau, filtrées et concentrées à plusieurs reprises n'ont donné lieu à aucune cristallisation d'hétéroside flavonique.

Fleurs. — Le dosage du S. R. initial a été effectué séparément sur les sépales, pétales, étamines et ovaires (en mai).

Résultats obtenus, en solutions non déféquées :

Sépales	1.60	S. R. % frais	ou	6.50	% sec
Pétales	5.60	—	—	23.20	—
Étamines	5.80	—	—	16.80	—
Ovaires	1.90	—	—	8.20	—

Toutes les parties de la fleur sont riches en S. R., surtout les pétales et les étamines.

Fruits. — Examinées en septembre, les nèfles sont brunes, pèsent en moyenne 12 gr. et leur chair brunit rapidement quand on la coupe. Elles contiennent 6.36 de S. R. initial ; leur liqueur est très lévogyre et sa déviation traduit la présence de sucre interverti. L'invertine a une action insignifiante ; l'émulsine est sans action.

En novembre, les nèfles sont mûres, tombantes, pèsent en moyenne 14 gr. ; leur chair est tendre et blanchâtre. Elles contiennent alors 11.62 de S. R. initial et leur solution est fortement lévogyre. Le calcul donnerait pour pouvoir rotatoire spécifique $\alpha_D = -42^\circ$, nettement supérieur à celui du sucre interverti : il y aurait donc un excès de lévulose. Des résultats analogues ont été obtenus par BORN-TRAEGER en 1902 (sucre interverti 9 à 11 %) [7] et HOTTER en 1906 (excès de lévulose) [58]. L'invertine forme 0.30 de S. R. ; l'indice trouvé est peu précis car les liquides d'essai ont dû être dilués pour permettre les dosages.

Les nèfles mûres laissées sur la table à 15-20° sont devenues blettes en une semaine. Le blettissement a débuté au voisinage des noyaux et l'écorce blanche périphérique a diminué peu à peu d'épaisseur. Le 25 novembre, les nèfles entièrement brunes et molles ont perdu 10.6 % de leur

poids. Elles contiennent 11.73 de S. R. initial ; en exprimant ce résultat pour 100 gr. de nèfles mûres, il devient 10.48. Le blettissement a donc provoqué une diminution de 1.14 de S. R. pour 100 gr. de nèfles mûres.

TABLEAU IX.

	<i>Mespilus germanica</i>					<i>Eriobotrya japonica</i>	
	Rameaux 29 février	Feuilles 21 avr.	Fruits			Rameaux 18 nov.	Feuilles 18 nov.
			18 sept.	Mûrs 17 nov.	Blets 25 nov.		
α_1	+ 54'	— 11'	— 4°13'	— 9°52'	— 8°41'	+ 26'	— 45'
α_1	— 5'	— 31'	— 4°10'	— 10°24'	— 9°10'	— 17'	— 1°12'
α_6	— 3'	— 29'	— 4°10'	— 10°24'	— 9°	— 19'	— 1°12'
SR ₁	0.50	0.33	6.36	11.62	11.73	0.29	0.20
SR _i	1.04	0.51	6.37	11.92	11.75	0.70	0.48
SR _é	1.11	0.51	6.37	11.92	11.75	0.81	0.48
$\Delta\alpha_i$	59'	20'	—	32'	29'	43'	27'
Δ SR _i	0.54	0.18	0.01	0.30	0.02	0.41	0.28
Ii	549	540	—	562	—	572	622
$\Delta\alpha_6$	2'	2'	0	0	10'	—	0
Δ SR _é	0.07	0	0	0	0	0.11	0
Ié	—	—	—	—	—	—	—

En septembre, la pulpe des nèfles donne avec l'iode une forte coloration bleue (amidon). En novembre, seuls les fruits éloignés de leur maturité contiennent encore un peu d'amidon. Les fruits mûrs ou blets en sont exempts. En somme, au cours de la maturation, l'amidon disparaît et le S. R. initial augmente. Le saccharose est faible ou nul.

En septembre et novembre, la pectine a été mise en évidence par les coagulations habituelles.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 16 h. à 33° :

Bourgeons (29 février).....	4°29'	
Feuilles (mars)	5°55'	
— (septembre).....	1°30'	
Fleurs (16 mai) {	sépales	5°40'
	pétales	8°25'
	étamines.....	8°25'
	ovaires.....	6°8'
Nèfles (septembre).....	2°55'	
Nèfles tombantes (nov.).....	5°59'	

L'invertine la plus active se trouve donc dans les fleurs et particulièrement dans les pétales et les étamines, qui sont aussi les organes les plus riches en S. R. L'activité des sépales est semblable à celle des jeunes feuilles en mars. Enfin, les nèfles mûres sont 2 fois plus actives que les nèfles de septembre ; leur S. R. a augmenté sensiblement dans la même proportion.

Emulsine. — Bien que le Néflier ne renferme pas de HCN, tous ses organes contiennent de l'émulsine. La poudre fermentaire de feuilles cueillies en mars hydrolyse 4 fois plus d'amygdonitrileglucoside que la poudre de feuilles cueillies en septembre, pendant le même temps.

Amylase. — Trouvée dans les pétales.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles en avril (30 gr. de feuilles broyées avec 10 cm³ d'eau ; coagulation en 30' à 45°). Résultat négatif avec les nèfles, en septembre : le jus de nèfles précipite la solution de pectine.

Eriobotrya japonica Lindl.

Néflier du Japon.

Arbuste de 3 à 5 m., à feuilles persistantes, ovales, lancéolées, à fleurs blanches en grappes terminales pendantes, à fruits globuleux, jaune-orangé, comestibles.

En 1851, WICKE signale la présence de HCN dans ses graines [96] et M. HÉRISSEY en extrait l'amygdaloside en 1906 [53].

Ses rameaux, bourgeons et feuilles (novembre) ne contiennent pas de HCN.

Rameaux. — Ils présentent des écorces épaisses et tendres ; le liber et la moelle brunissent en quelques minutes quand on les coupe.

Traités par l'eau, ils donnent une liqueur épaisse, à consistance huileuse. Celle-ci coagule par le sous-acétate de plomb et l'eau de baryte mais non par la soude et l'acide chlorhydrique ou la pectase de Sureau : sa viscosité n'est donc pas due à une pectine.

Un essai biochimique montre la présence de 0.39 de saccharose (indice 572). L'action de l'émulsine est faible (tableau IX).

Feuilles. — Examinées en novembre, elles ont un limbe de 20 à 30 cm. $\times$ 6 à 9 cm. et pèsent environ 4 gr. Elles ne fournissent pas de mucilage comme les rameaux.

L'invertine indique 0.27 de saccharose (indice 622) et l'émulsine est sans action. L'absence d'hétéroside hydrolysable par l'émulsine avait été indiquée par M. HÉRISSEY [53].

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Plus active dans les bourgeons que dans les écorces et les feuilles.

Emulsine. — Résultats identiques.

Pectase. — Recherche négative dans les feuilles (novembre).

Cratægus oxyacantha L.

Aubépine = Epine blanche.

Arbrisseau épineux de 3 à 5 m., à feuilles obovales cunéiformes à 3-5 lobes dentés, à fleurs blanches en corymbes, à fruits rouges, petits, globuleux à 2 ou 3 noyaux.

Les rameaux et feuilles examinés en mai ne contiennent pas de HCN.

La méthode biochimique appliquée aux rameaux d'un an et aux feuilles en mai, montre la présence probable de saccharose (0.91 dans les feuilles) mais l'émulsine est sans action (tableau X).

Fleurs. — Leur odeur, peu agréable, rappelle celle des fleurs de *Pirus aucuparia*. Les pétales contiennent 5.52 de S. R. (en liqueur non déféquée) et le reste de la fleur, 2.85.

Des résultats semblables ont été obtenus avec des fleurs rouges de la variété *flore pleno rubro*. Les pétales contiennent, le 7 mai, 4.85 de S. R. (en liqueur non déféquée) et le reste de la fleur 2.13. Une semaine plus tard, le S. R. des pétales s'élève à 6.99.

Fruits. — Au début de septembre, des fruits rouges pesant 0 gr. 45 contiennent 6.70 de S. R. initial (en solution non déféquée). Exprimé pour 100 gr. de pulpe seule, ce résultat devient 8.60. La pulpe renferme une faible quantité d'amidon.

Nous n'avons pas trouvé de HCN dans les graines mais les amandes étaient un peu desséchées. Sa présence avait été signalée par WICKE [96], puis démentie par LUTZ [67].

Des fruits broyés avec leur poids d'eau donnent un liquide qui se coagule en quelques minutes : nous en déduisons la présence simultanée de pectine et de pectase. Le coagulum formé se liquéfie légèrement au bout d'une heure sous l'influence probable d'une pectinase. La pectine a été caractérisée par ses coagulations habituelles.

Crataegus Crus-Galli L.

Petit arbre de 5 à 7 m. à rameaux pourvus de longues épines droites, à feuilles obovales, glabres, luisantes, à fleurs blanches en corymbes, à fruits rouges globuleux, gros, comestibles.

Les rameaux et feuilles (août) ne contiennent pas de HCN.

Fruits. — Examinés le 23 août, ils sont verts, rougis-sants, durs et pèsent 0 gr. 8. Ils renferment 2.36 de S. R. (en liqueur non déféquée), de la pectine et beaucoup d'amidon.

Un mois plus tard, ils sont devenus mous, pèsent un gr. et leur amidon a diminué. Un essai biochimique fournit 1.66 de S. R. initial auquel l'action de l'invertine en ajoute 3.47. L'indice 744, plus élevé que celui du saccharose ne permet pas de conclure. L'émulsine est sans action (tableau X). En solution non déféquée, ces fruits donnent 2.92 de S. R. initial : ils contiennent donc un principe réducteur précipitable par le sous-acétate de plomb.

Des fruits cueillis au début de septembre ont achevé leur maturation à la température du laboratoire et ont perdu leur amidon. L'action de l'invertine sur ces fruits secs a donné pour indice 588 (donc, saccharose).

Des fruits *mûrs* broyés avec leur poids d'eau donnent un liquide qui se coagule presque aussitôt : donc, pectine et pectase.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles (septembre).....	1°37'
Pulpe de fruits mûrs.....	7°

L'invertine des fruits est donc particulièrement active.

Emulsine. — Trouvée dans les feuilles et fruits.

Amylase. — Résultat négatif dans les fruits mûrs.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles (septembre) : 20 gr. de feuilles broyées avec 15 cm³ d'eau ; coagulation en 24 h.

Cratægus submollis Sarg.

Arbre à longues épines, à feuilles dentées, prenant en automne une belle teinte dorée, à fleurs blanches, à fruits globuleux rouges, comestibles, de 15 à 20 mm. de diamètre. Proche du *C. Crus-Galli*.

Les rameaux et feuilles (juin) ne contiennent pas de HCN.

Fruits. — Récoltés le 3 octobre, ils sont prêts à tomber, pèsent environ 3 gr., ont une pulpe molle à odeur de prune et une saveur agréable, peu sucrée. Ils renferment 5 noyaux. La méthode biochimique indique 3.96 de S. R. initial, 2.88 de saccharose (indice 587) ou en exprimant ces résultats pour 100 gr. de pulpe seule : 4.41 de S. R. initial et 3.19 de saccharose (tableau X).

L'amande partiellement desséchée contenue dans les noyaux n'a pas fourni de HCN.

25 gr. de fruits broyés avec 15 cm³ d'eau donnent un jus qui se prend en gelée après quelques minutes ; la liquéfaction du coagulum commence au bout de 20' (donc, pectine, pectase et pectinase). La coagulation est facilitée par l'addition de V gouttes de solution de soude à 10 % ; elle est retardée de plusieurs heures par V gouttes de HCl ; mais, dans les 2 cas, elle reste suivie d'une liquéfaction partielle.

Quelques fruits exprimés doucement ont donné un jus bien fluide sur lequel la recherche de la pectase a fourni à 33° une coagulation en moins de 5'.

La pectine a été caractérisée par ses réactions habituelles.

La pulpe des fruits mûrs contient de l'invertine : déviation en 24 h. à 33° : 6°8'.

Cratægus tanacetifolia Pers.

Arbre de 8 m. à feuilles obovales à 5-7 lobes profonds, velues et glanduleuses sur les 2 faces, à fleurs blanches en corymbes, à fruits jaune-rougeâtre, comestibles.

Les rameaux et feuilles (septembre) ne contiennent pas de HCN.

Les feuilles, en septembre (Saint-Mandé), renferment 0.54 de saccharose (indice 600) mais l'émulsine est presque sans

action (tableau X). Pas de cristallisation d'hétéroside flavonique.

Fruits. — Ils renferment 3-4-5 noyaux presque vides, sans HCN.

Examinés en septembre, les fruits mûrs pesant 2 gr. ont fourni 5.45 de S. R. initial. L'invertine n'en ajoute que 0.32 ; l'émulsine est sans action. Le S. R. initial exprimé pour 100 gr. de pulpe seule devient 6.22.

Pectine et pectase. — 20 gr. de fruits cueillis en août, broyés avec 10 cm³ d'eau, donnent un liquide qui se coagule en 5' ; après 30', le coagulum présente à sa surface quelques gouttes de liquide (donc, pectine, pectase et pectinase).

100 gr. de fruits traités par 300 cm³ d'alcool à 80° bouillant donnent une teinture qui se prend en gelée par refroidissement : l'alcool dilué par l'eau des fruits a dissous une partie de leur pectine.

Celle-ci, très abondante, pourrait permettre d'utiliser ces fruits pour la préparation de confitures. Ils sont pauvres en sucres mais on peut leur adjoindre par exemple des raisins qui, eux, sont pauvres en pectine.

Des poids égaux de fruits de *C. tanacetifolia* et de raisins sont exprimés : ils donnent un jus fluide qui coagule en 10 à 15 minutes. Toutefois, la confiture obtenue présente après quelques heures des gouttelettes liquides qui augmentent pendant les jours suivants. Cette liquéfaction s'arrête bientôt et le coagulum reste tel quel pendant plusieurs mois. Il serait peut-être possible d'éviter cet inconvénient qui conduit vite au développement des moisissures. Un chauffage de 10' au bain-marie bouillant après formation du coagulum, en vue de détruire la pectinase, est resté sans résultat.

Les feuilles de *C. tanacetifolia* renferment de la pectase et sans doute aussi de la pectine : 20 gr. de feuilles broyées avec 20 cm³ d'eau donnent un liquide épais qui se coagule rapidement. S'il est dilué, il fait coaguler la solution de pectine dans les conditions habituelles.

Cratægus pyracantha Pers.

(= *Pyracantha coccinea* Roem.)

Buisson ardent.

Arbrisseau de 3 à 4 m., épineux, à feuilles persistantes ovales ou elliptiques, coriaces, luisantes, à fleurs blanches en corymbes multiflores, à fruits globuleux écarlates. Très ornemental par ses fruits qui persistent longtemps.

Les rameaux et feuilles (juin, septembre) ne renferment pas de HCN.

Fruits. — En septembre, ils pèsent 0 gr. 21 et renferment 5 petites graines pesant chacune 0.004.

La méthode biochimique indique 2.35 de S. R. initial ; la liqueur d'essai est dextrogyre (+ 2°4'). L'invertine et l'émulsine sont sans action.

20 gr. de fruits broyés avec 15 cm³ d'eau donnent un liquide qui coagule entièrement en 10'. Nous observons ensuite une liquéfaction partielle (donc, pectine, pectase et pectinase).

La présence de pectine a été vérifiée par les coagulations habituelles ; celle de pectase par la coagulation d'une solution de pectine sous l'influence de la poudre fermentaire de fruits. La pectine est moins abondante que dans le *C. tanacetifolia*.

La pulpe des fruits, en septembre, ne contient pas d'amidon.

Nous y avons trouvé une invertine très active (déviations en 24 h. à 33° : 8°17'), une émulsine hydrolysant lentement l'amygdonitrileglucoside, peu ou pas d'amylase.

Graines. — Dégagent une odeur nettement cyanhydrique quand elles sont broyées avec de l'eau.

Des résultats analogues au sujet de la pectine et des diastases ont été obtenus avec les variétés *Lalandei* et *Rogertiana flava*.

***Cratægus angustifolia* Guillaum.**

(= *Pyracantha angustifolia* Schneid.

= *Cotoneaster angustifolia* Franch.).

Arbrisseau à feuilles persistantes, à fruits jaune-orangé, voisin du *C. pyracantha Lalandei*, mais au lieu d'avoir des rameaux érigés comme ce dernier, il prend dès sa jeunesse une disposition presque horizontale, ce qui le rapproche des *Cotoneaster*.

Rameaux et feuilles. — Prélevés en juin (époque de la floraison), à Saint-Mandé, ils contiennent 0.42 de saccharose (indice 613) ; l'action de l'émulsine est presque nulle (tableau X). Pas d'acide cyanhydrique.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.037) et en novembre (mûrs, orangés, pesant 0.23). Nous constatons une augmentation du S. R. initial qui passe de 0.93 à 2.44 ; l'invertine forme en novembre 0.33 de S. R. L'action de l'émulsine est très faible. Pas d'acide cyanhydrique. Par contre, la pectine est abondante.

Recherche des diastases. — Les feuilles renferment de l'invertine, une émulsine hydrolysant l'amygdonitrile-glucoside mais n'ayant presque aucune action sur l'amygdaloside, pas d'amylase.

L'absence de HCN dans les rameaux et feuilles, l'abondance de S. R. initial et de pectine dans les fruits rapprochent cette plante des *Cratægus* (*Pyracantha*) et l'éloignent nettement des *Cotoneaster*.

***Osteomeles anthyllidifolia* Lindl.**

Arbrisseau de 1 m. 50, à feuilles demi-persistantes alternes, composées de nombreuses folioles, à fleurs blanches en corymbes, à fruits drupacés, petits, rouges puis noirs.

Pas d'acide cyanhydrique dans les rameaux et feuilles (mai, septembre) ; pas de principe hydrolysable par l'émulsine (tableau X).

Invertine et émulsine dans les feuilles.

Cratægo-Mespilus.

Considérés comme hybrides de greffe, ils sont apparus aux bourrelets de *Mespilus germanica* greffés sur *Cratægus oxyacantha*.

Nous avons examiné sommairement 3 espèces :

C.-M. Asnieresii Schneid. (= *C.-M. Dardari* var. *cratægoides* Zabel). Aspect d'Aubépine, fruits semblables à ceux d'Aubépine, mais bruns.

C.-M. Dardari Simon-Louis (= *C.-M. Dardari* var. *mespiloides* Zabel). Aspect de Néflier, fruits ressemblant à ceux de Néflier, mais plus petits.

C.-M. Brunii Daniel (= Néflier de Saujon). Aspect d'Aubépine, fruits ressemblant à ceux d'Aubépine mais rouge-brun.

Les rameaux et feuilles de ces 3 arbrisseaux, en mai-juin, ne renferment pas de HCN.

Les fleurs de *C.-M. Dardari*, semblables à celles de *Mespilus germanica* ont une teneur en sucres analogue. En mai, les pétales contiennent 5.6 de S. R. % frais, c'est-à-dire 21.1 % sec. En liqueur déféquée ou non, les résultats sont identiques.

En septembre, ses fruits pesant 3 gr. contiennent 5.88 de S. R. initial ; l'invertine et l'émulsine sont pratiquement sans action ; l'amidon et la pectine sont abondants : nous retrouvons donc les caractères signalés chez le *Mespilus germanica*.

Les fruits de *C.-M. Brunii* pèsent 0 gr. 6 en septembre ; ils contiennent 2.40 de S. R. initial, de la pectine et de la pectase, une faible quantité d'amidon : ce sont les caractères de fruits d'Aubépine.

L'invertine, l'émulsine et la pectase ont été mises en

évidence dans les feuilles des 3 espèces examinées (août). Pour la pectase, les feuilles broyées ont été additionnées de la moitié de leur poids d'eau ; le jus obtenu est épais ; la coagulation est observée dans les 24 heures.

Conclusion. — L'examen des *Crataego-Mespilus* confirme que la greffe ne provoque pas le mélange des caractères biochimiques du sujet et du greffon. L'étude biochimique correspond à l'étude anatomique.

***Pirus aucuparia* Gaertn.**

(= *Sorbus aucuparia* L.)

Sorbiér des oiseaux.

Arbuste de 5 à 8 m., à feuilles composées de 6 à 8 paires de folioles oblongues, dentelées, à fleurs blanches en corymbes, à fruits rouge vif.

Echantillons étudiés prélevés au bois de Meudon.

Racines. — Des petites racines d'arbustes jeunes (0 m. 50 à 1 m.) prélevées en juin renferment 0.042 de HCN (coeff. de dist. 0).

Extraction. — Effectuée sur 250 gr. de petites racines (et écorces de grosses racines) récoltées en juin, par la méthode au sable. La liqueur étherée a laissé cristalliser de nombreuses aiguilles pures. Identification par le point de fusion ($+ 141^{\circ}$), le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -24^{\circ}$ ($p = 0.1072$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -31'$) et l'isomérisation en milieu alcalin (initial $-31'$; final $-58'$) : c'est de l'amygdonitrileglucoside.

Rameaux. — Ils ont, en avril, une forte saveur cyanhydrique tandis que les jeunes feuilles encore recourbées en crosse ont une saveur peu accusée.

Des écorces de gros rameaux contiennent en juin-juillet, de 0.019 à 0.028 de HCN (coeff. de dist. 0.1).

Extraction. — Effectuée sur 360 gr. de rameaux de 1 an

(mars). L'amygdonitrileglucoside a cristallisé dans la liqueur étherée. Identification par le point de fusion et la coloration rouge avec SO^4H^2 . Par la méthode biochimique, ROSENTHALER avait prévu la présence de cet hétéroside [86].

Feuilles. — 1° *Variété typica* à limbe très découpé, vert brillant. Les pétioles et les pédoncules floraux ont en avril-mai une saveur cyanhydrique beaucoup plus nette que les limbes.

Des feuilles (pétiolées) cueillies le 7 avril sur des pousses vigoureuses partant de la base de l'arbre en contiennent 0.105 (coeff. de dist. 0.92). Cette teneur maximum ne tarde pas à diminuer : elle est de 0.060 le 12 avril, de 0.023 le 21 avril. L'examen séparé des pétioles et des folioles en fournit alors pour les premiers 0.038, pour les secondes 0.018.

Le 11 mai, les feuilles les plus développées contiennent 0.012 de HCN répartis en 0.009 dans les folioles (coeff. de dist. 0.7) et en 0.025 dans les pétioles (coeff. de dist. 0.25).

En juillet, des feuilles de 8 cm. de long pesant 0 gr. 50 en donnent 0.030 et des feuilles de 12 cm. pesant 1 gr., seulement 0.020. Ces teneurs sont d'ailleurs très variables suivant les pieds.

En octobre, les feuilles légèrement jaunissantes n'en contiennent plus.

2° *Variété à limbe peu découpé*, vert-grisâtre mat. Des feuilles cueillies le 7 avril sur un arbuste de 1 m. renferment seulement 0.027 de HCN (coeff. de dist. 0.75). En juillet et octobre, elles n'en renferment plus (poids moyen 1 gr. 2) bien que les rameaux de 1 à 2 ans des mêmes pieds en fournissent de 0.015 à 0.025.

Extraction. — BOURQUELOT et FICHTENHOLZ avaient obtenu par la méthode biochimique un indice de 378, et pensaient à la présence probable du prulaurasoside [15]. Ils indiquent d'ailleurs une teneur en HCN très faible : 0.0015.

En avril-mai, la stabilisation des feuilles donne lieu à

une perte importante de HCN, ce qui rend l'extraction difficile. Un essai tenté sur 350 gr. de feuilles cueillies en avril et contenant 0.054 de HCN n'a donné aucune cristallisation par concentration de la liqueur éthérée. Après défécation plombique de l'extrait, nous avons seulement obtenu quelques îlots cristallins purs fondant à $+ 142^{\circ}$ et donnant une coloration rouge avec SO^4H^2 : il s'agit sûrement d'amygdonitrileglucoside.

Remarquons que la projection de feuilles contenant 0.054 de HCN dans l'eau bouillante n'en stabilise réellement que 0.023, soit 42 %.

La recherche des hétérosides flavoniques (juin) a été négative.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Beaucoup plus active dans les fleurs que dans les feuilles (juin) : déviations respectives, en 24 h. à 33° : $7^{\circ}22'$ et $3^{\circ}15'$.

Emulsine. — Les fleurs renferment une émulsine aussi active que les fleurs de Poirier.

Amylase. — Trouvée dans les fleurs.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles et les fleurs, particulièrement active dans ces dernières ; elle coagule la pectine des fruits de *Cotoneaster*.

Pirus americana D. C.

(= *Sorbus americana* Pursh.).

Arbuste ressemblant au Sorbier des Oiseaux mais ses folioles sont lancéolées et ses fruits plus petits, rouge corail.

Rameaux. — Des rameaux de 1 an cueillis en avril à Chevreloup renferment 0.24 de saccharose (indice 555) et 0.048 d'acide cyanhydrique. Le rapport $\text{SR}/\text{HCN} = 6.6$ et l'indice 408 font penser à une isomérisation partielle de l'amygdonitrileglucoside en prulaurasoside (tableau XI).

Extraction. — Effectuée sur 500 gr. de rameaux (février) ; l'amygdonitrileglucoside obtenu a été identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -25^\circ$.

Les feuilles, en avril, ont donné un rapport SR/HCN = 7,3. Le monoglucoside à HCN est donc seul, mais la faible quantité de plante dont nous disposions n'a pas permis de l'extraire.

Pirus torminalis Ehrh.

(= *Sorbus torminalis* Crantz)

Alisier des bois.

Arbrisseau à feuilles ovales, arrondies ou cordiformes, à 6-10 lobes, à fleurs blanches en corymbes compacts, à fruits ovales bruns.

Des rameaux cueillis en juillet dans la forêt de Fontainebleau contiennent 0.41 de saccharose (indice 600). L'action de l'émulsine libère seulement 0.004 de HCN.

Les feuilles renferment 0.18 de saccharose (indice 570) ; l'émulsine a une action très faible et ne libère pas de HCN. BOURQUELOT et FICHTENHOLZ n'avaient obtenu que 0.0005 de HCN en août, ce qui explique notre résultat négatif [15]. La recherche des hétérosides flavoniques n'a donné lieu à aucune cristallisation nette.

Les fruits, encore verts en juillet, sont riches en S. R. initial (1.65) ; l'action de l'invertine n'en ajoute que 0.20. L'émulsine est sans action (tableau XI).

Pirus arbutifolia L.

(= *Aronia arbutifolia* Spach.

= *Heteromeles arbutifolia* Roem.).

Arbuste de 2 m. à feuilles caduques simples, oblongues, dentées, à fleurs blanches en corymbes, à fruits petits, subglobuleux, rouge vif.

Rameaux. — Des rameaux de 1 an cueillis le 27 septembre à Verrières-le-Buisson contiennent 0.025 de HCN (coeff. de dist. 0.22). La méthode biochimique fournit par action de l'invertine 0.46 de S. R. et par l'émulsine 0.023 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 6.5$ indique la présence probable et exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau XI). Nous n'avons pas trouvé une quantité suffisante de rameaux pour tenter l'extraction.

Feuilles. — En avril, les jeunes feuilles ont une saveur cyanhydrique, plus nette pour les pétioles que pour les limbes. En septembre, leur face supérieure est légèrement rougissante sur les bords, leur face inférieure restant bien verte (limbes 6 cm. $\times$ 3,5 cm.). Elles ne contiennent plus de HCN. L'invertine met en évidence 0.70 de saccharose (indice 548) ; l'émulsine forme 0.10 de S. R. provenant de l'hydrolyse d'un principe non cyanogénétique.

Fruits. — Broyés en présence d'eau, ils dégagent une odeur nettement cyanhydrique.

Photinia serrulata Lindl.

Arbuste de 3 à 12 m., à feuilles persistantes oblongues, aiguës, denticulées, coriaces, à fleurs blanches en corymbes, à fruits rouges de 5-6 mm. GUIGNARD y a signalé la présence de HCN en 1906 [47] et M. H. HÉRISSEY a extrait l'amygdonitrileglucoside de ses feuilles [56].

Rameaux. — Prélevés le 5 octobre au Jardin de Bagatelle, des rameaux de 1 et 2 ans ont une odeur cyanhydrique quand on les brise ; ils contiennent 0.028 de HCN (coeff. de dist. 0.78). La méthode biochimique en indique seulement 0.020 et le rapport $SR/HCN = 7$ traduit la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau XI).

Les rameaux verts de l'année et leurs gros bourgeons ont fourni, en octobre, 0.059 de HCN.

TABLEAU XI.

	<i>Pirus americana</i>			<i>Pirus torminalis</i>			<i>Pirus arbutifolia</i>			<i>Photinia serrulata</i>	<i>Stranvaesia undulata</i>			<i>S. Davidiana</i> Fruits rouges	
	Rameaux 29 avril	Feuilles 29 juil.	Fruits 29 juil.	Rameaux 29 juil.	Feuilles 29 juil.	Fruits 29 juil.	Rameaux 27 sept.	Feuilles 27 sept.	Rameaux 5 oct.	Rameaux 11 juil.	Feuilles 11 juil.	Fruits jaunes 10 oct.	10 oct.	21 nov.	
α_1	— 28'	— 47'	— 1028'	— 13'	— 47'	— 1028'	+ 55'	— 23'	+ 16'	— 12'	— 109'	— 1054'	— 1025'	— 15'	
α_1	— 55'	— 107'	— 1042'	— 56'	— 107'	— 1042'	+ 15'	— 1044'	— 10'	— 17'	— 1049'	— 2022'	— 1038'	— 36'	
α_2	— 8'	— 107'	— 1040'	— 52'	— 107'	— 1040'	+ 31'	— 1030'	0	+ 22'	+ 3'	— 27'	— 1017'	— 20'	
SR ₁	0.46	0.32	1.65	0.69	0.32	1.65	0.79	0.89	0.55	0.25	0.92	1.23	0.94	2.12	
SR ₁	0.71	0.51	1.85	1.12	0.51	1.85	1.25	1.63	0.88	0.31	1.36	1.48	1.10	2.27	
SRé	1.03	0.53	1.85	1.13	0.53	1.85	1.40	1.73	1.02	0.64	2.20	2.28	1.28	2.45	
$\Delta\alpha_1$	27'	20'	14'	43'	20'	14'	40'	1021'	26'	5'	40'	28'	13'	21'	
Δ SR ₁	0.25	0.19	0.20	0.43	0.19	0.20	0.46	0.74	0.33	0.06	0.44	0.25	0.16	0.15	
Ii	555	570	857	600	570	857	690	548	761	—	660	535	—	—	
$\Delta\alpha_2$	47'	0	2'	4'	0	2'	16'	14'	10'	39'	1052'	1055'	21'	16'	
Δ SRé	0.32	0.02	0	0.01	0.02	0	0.15	0.10	0.14	0.33	0.84	0.80	0.18	0.18	
Ié	408	—	—	—	—	—	—	—	—	507	450	417	514	—	
HCN	0.048	0	0	0.004	0	0	0.023	0	0.020	0.035	0.105	0.108	0.025	0.026	
SR/HCN	6.6	—	—	—	—	—	6.5	—	7	9.4	8	7.4	7.2	6.9	

Feuilles. — En octobre, des feuilles vert-sombre qui tomberont dans quelques mois contiennent 0.029 de HCN. L'examen séparé du limbe et du pétiole (avec la nervure principale) montre que le premier en renferme 0.023 et le second 0.042. Les feuilles de Laurier-cerise avaient donné un résultat semblable.

L'invertine et l'émulsine existent dans les feuilles en octobre ; la recherche de la pectase a été négative.

Photinia glabra Maxim.

(= *Crataegus glabra* Thunb.).

Arbuste de 3 m., à feuilles elliptiques ou obovales, plus petites que celles de *P. serrulata*.

Des rameaux de l'année et de 1 an cueillis en octobre à Chevreloup contiennent 0.049 de HCN (coeff. de dist. 0.53).

Des feuilles jeunes, vert clair, pesant 1 gr. 2, contiennent à la même époque 0.069 de HCN (coeff. de dist. 0,72). 100 gr. de limbes en fournissent 0.065 et 100 gr. de pétioles et nervures principales, 0.081. L'immersion des feuilles dans l'eau toluénée pendant 5 jours n'a pas provoqué de diminution de leur HCN.

Stranvæsia Davidiana Decaisne

(= *S. Henryi* Diels.).

Arbrisseau de 2 à 3 m., à port dressé, à feuilles persistantes à pétiole rouge et limbe elliptique lancéolé, luisant au-dessus, à fleurs blanches en corymbes multiflores, à fruits verts puis jaunes et enfin rouges, persistant jusqu'au printemps.

L'acide cyanhydrique a été signalé dans les *Stranvæsia Davidiana* et *undulata* par ROSENTHALER, 1929 [89].

Rameaux. — Des rameaux verts, de l'année, prélevés en août sur un arbuste de 2 m. à Chevreloup, renferment 0.090 de HCN (coeff. de dist. 0,55). Des rameaux de 2 à 3 ans n'en ont fourni que 0.025 (coeff. de dist. 0.50).

Des rameaux noirs de 1 an provenant du Fleuriste Municipal en ont donné, en novembre, 0.050 (coeff. de dist. 0.55). Un essai biochimique effectué sur ces derniers en octobre donne un rapport $SR/HCN = 7.6$ et un indice 480, ce qui laisse supposer la présence d'amygdonitrileglucoside.

Un essai d'extraction tenté sur 380 gr. de rameaux de 3-4 ans n'a pas fourni d'hétéroside cristallisé, la quantité de HCN qu'ils renfermaient étant sans doute trop faible.

Feuilles. — En juin (Chevreloup), elles contiennent 0.101 de HCN (coeff. de dist. 0.55) et en août, sur le même pied, 0.051 (coeff. de dist. 0.31).

L'immersion dans l'eau toluénée pendant 5 jours ne provoque pas de diminution sensible de cet HCN.

Sur un pied du Fleuriste Municipal, les feuilles, en novembre, ont fourni 0.053 de HCN (coeff. de dist. 0.80).

A la fin de septembre, l'acide cyanhydrique a été dosé dans des feuilles bien vertes et dans des feuilles rouges : les premières en contenaient 0.108 (coeff. de dist. 0.53) et les secondes 0.035 (coeff. de dist. 0.38).

Les feuilles d'arbustes jeunes sont plus riches que celles d'arbustes âgés.

Un essai d'extraction effectué sur 250 gr. de feuilles cueillies en août n'a pas permis d'obtenir l'amygdonitrileglucoside : la stabilisation se fait avec perte de HCN. L'extract éthéré repris par l'eau précipite abondamment par l'extract de Saturne : une certaine quantité d'hétéroside à HCN a été dissoute par l'éther mais il est possible qu'une substance coexistante ait empêché sa cristallisation.

La recherche des hétérosides flavoniques a été négative.

Fruits. — Cueillis en août, verts et amers, pesant 0 gr. 11, ils renferment 0.057 de HCN (coeff. de dist. 0).

Cueillis à la même époque sur un arbuste plus jeune, ils en fournissent 0.128.

La méthode biochimique a été appliquée aux fruits rouges en octobre (poids 0 gr. 20) et en novembre (0 gr. 28) prélevés au Fleuriste Municipal. Leur S. R. initial augmente d'octobre à novembre et passe de 0.94 à 2.12. Le S. R. formé par l'invertine est faible et ne varie pas : 0.16 et 0.15. L'émulsine forme respectivement 0.025 et 0.026 de HCN. Les rapports SR/HCN égaux à 7.2 et 6.9 et l'indice 514 nous font conclure à la présence possible et exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau XI).

Ce fait est particulièrement intéressant si l'on remarque que l'acide cyanhydrique est surtout localisé dans les graines. Celles-ci ne renfermeraient donc pas d'amygdaloside comme la plupart des graines de Pomacées.

Les pédoncules des fruits, préalablement séparés, contiennent 0.034 de HCN (coeff. de dist. 0.69).

La méthode biochimique donne pour les fruits des résultats quantitatifs : la stabilisation se fait sans hydrolyse.

Un essai d'extraction tenté sur 170 gr. de fruits cueillis en octobre n'a pas fourni d'hétéroside pur. L'extrait éthéré repris par l'eau précipite abondamment par le sous-acétate de plomb mais la liqueur déféquée est lévogyre ; un début de cristallisation a été observé après son évaporation en consistance d'extrait.

Les fruits renferment très peu d'amidon mais beaucoup de pectine. Par broyage et expression, ils ne donnent pas de jus fluide. Après addition d'un poids égal d'eau, l'expression laisse un liquide sirupeux à forte odeur cyanhydrique qui coagule en quelques heures. La pectine est donc accompagnée de pectase. La coagulation se produit plus vite par addition de solution de pectine ou par très légère alcalinisation.

En traitant par l'eau le tourteau de fruits épuisé par l'alcool, les liqueurs concentrées donnent les réactions de la pectine de coing, y compris la coagulation par la pectase du Sureau. Après 2 ou 3 traitements à l'eau bouillante, le

tourteau ne cède plus de pectine mais conserve un aspect visqueux ; il est doux au toucher et renferme un *mucilage* insoluble dans l'eau.

Notons également la présence d'un pigment anthocyannique dans les fruits rouges.

Les fruits de *Stranvæsia Davidiana* var. *aurantiaca* Hort. Angl. donnent des résultats semblables : en octobre, des fruits rouges pesant 0.18 renferment 0.067 de HCN (coeff. de dist. 0), 0.87 de S. R. initial ; S. R. par l'invertine faible, pas d'amidon ; de la pectine, de la pectase et du mucilage. La pulpe a une saveur amère et légèrement cyanhydrique, les graines une saveur très fortement cyanhydrique.

***Stranvæsia Davidiana* var. *undulata* Rehd. et Wils.**

(= *S. undulata* Decaisne).

Se distingue du *S. Davidiana* par son port étalé, ses feuilles plus petites, plus étroites et minces, à bords ondulés.

Rameaux. — En juillet, des rameaux de 1 an prélevés au Jardin des Plantes renferment 0.060 de HCN (coeff. de dist. 0.73). Par la méthode biochimique, l'invertine forme 0.06 de S. R. et l'émulsine libère 0.035 de HCN. Le rapport SR/HCN = 9.4 indique la prédominance du monoglucoside à HCN (tableau XI). Notons la perte de 0.025 de HCN par la stabilisation.

Feuilles. — Elles contiennent 0.108 de HCN en juillet, 0.124 en mars (coeff. de dist. 0.35 et 0.45).

Un essai biochimique, en juillet, donne par l'invertine 0.44 de S. R. et par l'émulsine 0.105 de HCN. Ce résultat, pratiquement quantitatif, est expliqué par le faible coefficient de distillation. Le rapport SR/HCN = 8 et l'indice 450 font penser à la présence prédominante de l'amygdonitrileglucoside.

Fruits. — Résultats identiques à ceux du *S. Davidiana*. Examinés en octobre, ils ont une belle teinte jaune serin, pèsent 0 gr. 15 et contiennent 0.113 de HCN (coeff. de dist. 0). Leur S. R. initial est 1.23 ; l'action de l'invertine en ajoute 0.25 ; l'émulsine libère 0.108 de HCN. Le rapport SR/HCN = 7.4 et l'indice 417 font conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside avec isomérisation partielle en prulaurasoside. La faible quantité de fruits dont nous disposions n'a permis aucun essai d'extraction.

Les fruits restés sur l'arbuste (Fleuriste Municipal) sont tombés vers la fin de novembre, sans avoir augmenté de poids ni changé de couleur. Leur teneur en HCN n'a pas diminué. Il s'agit peut-être d'une variété *fructu luteo*, d'ailleurs très décorative.

La plus grande partie de l'acide cyanhydrique est localisée dans la graine comme pour le *S. Davidiana*. De même, nous avons trouvé la pectine, la pectase et le mucilage. Pas d'amidon.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Feuilles de <i>S. Davidiana</i> (août).....	2°4'
Pédoncules de fruits de <i>S. Davidiana</i> (octobre)...	5°1'
Fruits de <i>S. Davidiana</i> (octobre)	8°13'
Fruits de <i>S. undulata</i> (octobre).....	8°11'

En 2 h., à 33°, la déviation donnée par la poudre fermentaire de fruits atteint déjà 3°48' : leur invertine est très active.

Emulsine. — Existe dans tous les organes, y compris fruits et graines.

Amylase. — Existe en petite quantité dans les feuilles, les 3 sortes de fruits et leurs pédoncules.

Dans tous nos essais, les graines, trop petites n'ont pas été séparées des fruits.

***Raphiolepis japonica* Sieb. et Zucc.**

(= *R. ovata* Briot).

Arbuste de 1 m., à feuilles persistantes, alternes, obovales, apiculées, vert foncé, luisantes, à fleurs blanches ou rosées en corymbes, à fruits ovoïdes noirs.

Les rameaux de 1 an, les feuilles, fruits et graines (août) ne renferment pas de HCN (échantillons prélevés au Jardin des Plantes).

Rameaux. — Ils brunissent rapidement quand on les coupe et sont remarquables par leur faible teneur en sucres. L'action de l'émulsine est insignifiante (tableau XII).

Feuilles. — En août, l'invertine forme seulement 0.16 de S. R. et l'émulsine n'a aucune action. Nous n'avons pas observé de cristallisation d'hétéroside flavonique.

Fruits et graines. — Examinés le 24 octobre, les fruits sont presque mûrs, pèsent 0 gr. 48 et ont de 9 à 10 mm. de diamètre. Leur péricarpe noir contient une grosse graine formée de 2 cotylédons hémisphériques de 7 mm. de diamètre, réunis par la plantule et entourés d'un tégument. La ressemblance avec la graine du Pois est très nette : la couleur et la saveur sont identiques. Le *Raphiolepis* se rapproche ainsi des Légumineuses Papilionacées.

Les fruits contiennent 0.70 de S. R. initial, auquel l'action de l'invertine en ajoute 0.26. Ces résultats sont les mêmes, que la plante subisse un triple traitement par l'eau ou par l'alcool. L'action de l'émulsine diffère suivant le traitement : s'il est fait dans l'alcool, elle forme 0.06 de S. R. sans provoquer de retour sensible de la déviation (quelques minutes seulement). S'il est fait dans l'eau, elle forme environ 0.10 de S. R. avec un retour de déviation de 6° (déviation lue sur le liquide d'essai dilué : 50'). L'examen de fruits mûrs secs donne un résultat analogue (0.10 et 5°). Peut-être

s'agit-il d'un glucide à indice très faible ? Les petites quantités de S. R. dosées comportent d'ailleurs une erreur relative assez importante.

La recherche de la pectine est négative. La graine, glissante, est recouverte d'un mucilage peu abondant.

Le péricarpe et le tégument ne contiennent pas d'amidon. Par contre, les cellules des cotylédons en sont remplies (graines mûres ou sèches).

Les fruits mûrs traités par l'eau donnent une liqueur rouge virant au vert par les alcalis (pigment anthocyanique).

Recherche des diastases. — *Invertine* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux de 1 an (octobre)	46'
Feuilles (octobre).....	1°35'
Pédoncles des fruits (octobre).....	1°41'
Péricarpe (octobre).....	3°46'
Graine (octobre).....	24'

Le péricarpe des fruits contient donc une invertine beaucoup plus active que la graine.

Emulsine. — Les feuilles, le péricarpe et la graine renferment une émulsine peu active agissant très lentement sur l'amygdonitrileglucoside.

Amylase. — Recherche négative dans la graine.

***Amelanchier vulgaris* Mœnch var. *genuina* R. et C.**

Arbrisseau dressé de 1 à 3 m., à feuilles ovales obtuses dentées, à fleurs blanches en grappes, à fruits pisiformes, bleu noir.

Les échantillons étudiés ont été prélevés en forêt de Fontainebleau par M. RABATÉ qui a d'ailleurs effectué la plus grande partie des travaux résumés ci-dessous.

Rameaux. — Des rameaux prélevés en avril ont été sépa-

TABLEAU XII.

	<i>Raphiolepis japonica</i>			<i>Amelanchier vulgaris genuina</i>					<i>A. oxyodon</i>	<i>A. alnifolia</i>		
	Rameaux 8 août	Feuilles 8 août	Fruits 24 oct.	Rameaux		Ecorces 4-6 ans 29 avril	Feuilles 14 juin	Rameaux 21 nov.	Rameaux 26 mars	Rameaux et feuilles 21 juil.	Fleurs 21 avril	
				1 an 20 avril	2 ans 29 avril							
α_1	+ 8'	— 16'	+ 36'	— 1'	— 36'	— 2015'	— 36'	+ 1017'	— 21'	— 15'	+ 4'	
α_1	— 5'	— 32'	0	— 1011'	— 46'	— 2048'	— 1037'	0	— 57'	— 1017'	— 16'	
α_6	+ 2'	— 35'	+ 60	+ 50'	+ 32'	+ 33'	— 107'	+ 106'	+ 13'	— 21'	0	
SR ₁	0.04	0.17	0.70	0.29	0.25	0.54	0.66	0.45	0.54	0.53	0.96	
SR _i	0.14	0.33	0.96	0.47	0.46	0.90	1.20	1.27	1.00	1.19	1.14	
SRé	0.16	0.33	1.06	1.16	0.88	1.89	1.40	1.62	1.31	1.46	1.40	
$\Delta\alpha_1$	13'	16'	36'	11'	10'	33'	101'	1017'	36'	102'	20'	
Δ SR _i	0.10	0.16	0.26	0.18	0.21	0.36	0.54	0.82	0.46	0.66	0.18	
li	—	600	433	—	—	654	531	638	766	638	540	
$\Delta\alpha_6$	7'	—	60	201'	1018'	3021'	30'	106'	1010'	56'	16'	
Δ SRé	0.02	0	0.10	0.69	0.42	0.99	0.20	0.35	0.31	0.27	0.26	
Ié	—	—	—	342	323	295	400	318	265	289	—	
HCN	0	0	0	0.072	0.025	0	0.011	0.028	0.028	0.016	0.008	
SR/HCN	—	—	—	9.6	17.	—	18	12.5	11	16.8	32	

rés en rameaux de 1 an et 2 ans et en écorces de rameaux plus âgés. L'action de l'invertine indique la présence probable de 0.34 de saccharose dans les écorces (indice 654). L'émulsine libère 0.072 de HCN dans les rameaux de 1 an, 0.025 dans ceux de 2 ans ; les écorces ne renferment pas de HCN (tableau XII). Les rapports SR/HCN qui sont 9.6 et 17 montrent que l'amygdonitrileglucoside est accompagné d'un autre hétéroside ; ce dernier est seul dans les écorces âgées : c'est du picéoside, trouvé également par BRIDEL, CHARAUX et RABATÉ dans les rameaux de l'*Amelanchier vulgaris* Moench [17]. Ainsi, l'amygdonitrileglucoside diminue dans les rameaux qui vieillissent et le picéoside augmente.

Les rameaux de l'année et de 1 an examinés en juillet donnent des résultats identiques : 0.098 et 0.025 de HCN ; rapports SR/HCN 6.1 et 9.2 ; indices 500 et 345.

Les feuilles en juin donnent par l'action de l'émulsine 0.011 de HCN. Le rapport SR/HCN = 18 montre également que l'hétéroside cyanogénétique n'est pas seul.

Extraction. — Effectuée sur 50 gr. de rameaux de 1 an, par la méthode au sable. L'amygdonitrileglucoside obtenu par cristallisation dans l'ester acétique anhydre a été identifié par son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -27^\circ$). Les eaux-mères estéro-acétiques abandonnent par la suite des cristaux de picéoside souillé d'amygdonitrileglucoside.

Caractérisation et extraction du picéoside. — Les solutions ayant servi à l'essai biochimique sont filtrées sur coton et épuisées à l'éther (voir p. 28). Les solutions éthérées sont évaporées à sec : elles cristallisent sur amorce de picéol (p-oxyacétophénone). Le picéol a été caractérisé au moyen de sa phénylhydrazone dans les liquides provenant des rameaux et écorces examinés ci-dessus.

Une solution extractive aqueuse correspondant à 50 gr. d'écorces fraîches est déféquée à la magnésie [74]. La poudre sèche est reprise par l'alcool à 95° à chaud. Après distillation des solutions alcooliques, l'extract est traité par quelques cm³ d'eau. Après amorçage, la cristallisation se

développe rapidement : les cristaux sont recueillis et lavés à l'eau. Poids obtenu : 0 gr. 20.

$$\alpha_D = -82^{\circ}1 \text{ (} p = 0.117 ; v = 6 ; l = 2 ; \alpha = -3^{\circ}12' \text{)}$$

(théorie, pour le picéoside hydraté : $\alpha_D = -82^{\circ}6$).

Amelanchier botryapium D. C.

(= *A. canadensis* Medic. = *Mespilus canadensis* L.).

Arbrisseau dressé de 3 à 4 m., à feuilles elliptiques, oblongues, dentées en scie, à fleurs blanches en grappes, à fruits subglobuleux pourpre noir.

Echantillons étudiés prélevés au Jardin des Plantes (labyrinthe).

Rameaux. — En janvier, des petits rameaux de 1 an contiennent 0.014 de HCN (coeff. de dist. 0.50).

La méthode biochimique a été appliquée en février aux petits rameaux et aux grosses branches (diamètre 1 à 1 cm. 5). L'invertine forme pour les premiers 0.65 de S. R. et pour les secondes 0.35 ; les indices sont un peu supérieurs à celui du saccharose. L'émulsine libère respectivement 0.018 et 0.003 de HCN. Les rapports SR/HCN qui sont 20 et 50 montrent la coexistence d'un hétéroside non cyanogénétique. Il s'agit probablement encore du picéoside (tableau XIII).

Extraction de l'amygdonitrileglucoside. — La méthode classique d'extraction des hétérosides a été appliquée à 1.200 gr. de rameaux cueillis à Versailles, en février. La liqueur aqueuse, après agitation à l'éther, est diluée à 1.200 cm³ puis déféquée totalement par 50 cm³ de sous-acétate de plomb. Après filtration, saturation par l'hydrogène sulfuré et nouvelle filtration, la solution est évaporée jusqu'à consistance d'extrait mou. Celui-ci est traité par l'ester acétique hydraté bouillant à plusieurs reprises jusqu'à épuisement complet. Les liqueurs estero-acétiques sont distillées à sec et le résidu est repris par 10 cm³

d'ester acétique *anhydre*. Après refroidissement, la solution décantée cristallise. L'amygdonitrileglucoside a été identifié par son pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -25^\circ 3$.

Feuilles. — En avril, les pétioles ont une saveur fortement cyanhydrique et les limbes une saveur douteuse. Les feuilles en contiennent alors 0.053 (coeff. de dist. 0.85). En septembre, des feuilles jaunissantes n'en fournissent plus que 0.0025.

Des essais biochimiques effectués de mai à octobre donnent les résultats suivants : le maximum de S. R. initial est observé en octobre (0.51) ; les indices obtenus par l'invertine rendent probable la présence de saccharose (0.33 à 0.44) et celui-ci diminue en octobre. L'acide cyanhydrique libéré par l'émulsine décroît de mai à octobre tandis que le rapport SR/HCN s'élève. La diminution des indices montre que l'hétéroside à HCN est accompagné d'un hétéroside d'indice faible qui pourrait être la picéoside. Toutefois, celui-ci n'a jamais été trouvé dans des feuilles.

Toutes les solutions d'essais biochimiques sont lévogyres et les sucres dosés ne provoqueraient pas à eux seuls les déviations importantes observées. Les feuilles contiennent en effet un flavonolose que nous avons pu extraire : 100 gr. de feuilles (juillet) traitées par l'eau bouillante donnent des solutions qui, filtrées et concentrées à 100 cm³, laissent déposer après quelques jours des tablettes rectangulaires jaunâtres solubles dans la soude diluée avec coloration jaune. Purifiées par 2 cristallisations dans l'eau, elles fondent à + 198°, gélifient leurs solutions et en recristallisent lentement en aiguilles. Il s'agit du pruno-flavonolose extrait des feuilles de *Prunus triloba* et identifié par son pouvoir rotatoire dans la pyridine : $\alpha_D \neq -180^\circ$.

Fleurs. — Les pédoncules floraux ont une saveur fortement cyanhydrique, le calice et l'ovaire une saveur faible ; les pétales ont seulement un goût sucré.

Le 13 avril, des fleurs épanouies renferment 0.036 de HCN (coeff. de dist. 0.66). Leur S. R. initial est 1.50. L'ac-

TABLEAU XIII.

	<i>Amelanchier botryapium</i>										<i>A. botryapium grandiflora</i>	
	Rameaux			Feuilles				Fleurs	Fruits		Petits rameaux	Écorces
	Petits 13 février	Gros 18 fév.		27 mai	8 juil.	24 juil.	9 sept.	12 oct.	27 avril	27 mai	5 déc.	28 déc.
α_1	+ 44'	+ 18'	— 1028'	— 1053'	— 2034'	— 2032'	— 2045'	— 40'	+ 20'	— 12'	+ 10	+ 54'
α_1	— 13'	— 43'	— 206'	— 2030'	— 3018'	— 3013'	— 2054'	— 1032'	— 20'	— 30'	— 4'	— 6'
α_2	+ 29'	+ 4	— 1044'	— 206'	— 2052'	— 2014'	— 2028'	— 38'	0	— 12'	+ 24'	0
SR ₁	0.41	0.22	0.32	0.21	0.39	0.40	0.51	1.50	0.22	0.97	0.59	1.73
SR ₁	1.06	0.57	0.71	0.56	0.75	0.86	0.64	2.40	0.70	1.16	1.28	2.52
SRé	1.43	0.72	0.86	0.71	0.89	1.08	0.76	2.79	0.80	1.27	1.46	2.61
Δz_i	57'	31'	38'	37'	44'	41'	9'	1022'	40'	18'	104'	10
Δ SR ₁	0.65	0.35	0.39	0.35	0.36	0.46	0.13	0.90	0.48	0.19	0.69	0.79
Ii	684	677	615	567	490	673	—	658	720	633	647	790
$\Delta \alpha_2$	42'	17'	22'	24'	26'	59'	26'	54'	20'	18'	28'	6'
Δ SRé	0.37	0.15	0.15	0.15	0.14	0.22	0.12	0.39	0.10	0.11	0.18	0.09
Ié	528	—	409	375	323	223	276	433	300	366	385	—
HCN	0.018	0.003	0.012	0.006	0.005	0.005	0.001	0.039	0.015	0.016	0.026	0.005
SR/HCN	20	50	12.5	25	28	44	—	10	6.6	6.9	6.9	18

tion de l'invertine indique 0.85 de saccharose (indice 658). L'émulsine libère 0.039 de HCN ; le rapport SR/HCN = 10 montre la prédominance de l'amygdonitrileglucoside.

Fruits. — Examinés en avril (poids 0.04) et en mai (poids 0.10). Leur S. R. initial augmente : en un mois, il passe de 0.22 à 0.97. Au contraire, le S. R. formé par l'invertine (saccharose ?) diminue et passe de 0.48 à 0.19. L'acide cyanhydrique est de 0.016 en mai ; les rapports SR/HCN égaux à 6.6 et 6.9 montrent la présence exclusive du monoglucoside à HCN. Les indices 300 et 366 sont peu précis.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux (février).....	2°44'
Bourgeons (février).....	13'
Feuilles (avril).....	3°3'
Fleurs.....	5°52'

L'invertine des fleurs est très active ; celle des bourgeons en hiver est presque nulle.

Amylase. — Très faible quantité dans les jeunes feuilles. Les fleurs en contiennent davantage mais l'empois n'est pas totalement liquéfié en 2 jours à 35°.

Pectase. — Trouvée dans le jus des feuilles en mai (coagulation en 24 h.).

Amelanchier botryapium grandiflora

(= *A. grandiflora* Rehd. = *A. canadensis* × *A. laevis*).

Arbrisseau dressé, voisin de l'*A. botryapium*.
Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Rameaux. — Des petits rameaux, en décembre, contiennent 0.030 de HCN (coeff. de dist. 0.38). L'action de l'invertine indique la présence de 1.22 de saccharose (in-

dice 647). L'émulsine forme 0.026 de HCN ; le rapport SR/HCN = 6.9 et l'indice 385 font conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside isomérisé en prulaurososide (tableau XIII),

Des écorces détachées de gros rameaux de 4 à 5 cm. de diamètre brunissent rapidement à l'air et n'ont pas d'odeur cyanhydrique quand on les coupe. Elles donnent par l'invertine 0.79 de S. R. et par l'émulsine 0.005 de HCN. Pas de picéoside.

Feuilles. — Le 7 mai, elles contiennent 0.055 de HCN (coeff. de dist. 0.80).

100 cm³ d'une liqueur aqueuse correspondant à 10 gr. de feuilles laissent déposer des cristaux d'un hétéroside flavonique (10 mai). Celui-ci a été préparé avec 50 gr. de feuilles cueillies en juin, par la méthode décrite p. 92.

L'hétéroside purifié par 2 cristallisations dans l'eau est une poudre jaune, en tablettes ou prismes rectangulaires parfois attachés les uns aux autres en leur milieu. Le point de fusion n'est pas net : fusion lente à 194°, instantanée à 200-201°.

Etant donnée la faible solubilité de cette substance dans l'eau, son pouvoir rotatoire a été pris en solution dans la pyridine : $\alpha_D = -191^\circ$

$$(p = 0.0344 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -1^\circ 19')$$

et dans l'alcool à 95° : $\alpha_D = -221^\circ$

$$(p = 0.0493 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -2^\circ 11').$$

L'essai chronométrique de CHARAUX fait apparaître les flocons de flavone après 3'50". Le S. R. et l'aglycone sont formés en quantités sensiblement égales. L'aglycone fond vers 270° et donne une fluorescence verte avec SO⁴H².

Cet hétéroside est identique au pruno-flavonoloside retiré des feuilles de *P. triloba*.

Avec des feuilles cueillies à la fin de juillet, la cristallisation de l'hétéroside est moins abondante : 300 gr. de feuilles fraîches en ont donné 0 gr. 30 pur.

Les feuilles jaunies, prêtes à tomber (10 octobre) renferment encore un peu de pruno-flavonoloside mais celui-ci

a été plus long à cristalliser (1 mois). La dessiccation préalable des feuilles ne le fait pas disparaître.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Caractérisée dans les rameaux (décembre) et les feuilles (octobre) : déviations respectives après 4 jours à 18° : 25' et 1°3'.

Pectase. — Trouvée dans le jus des feuilles, en mai.

Amelanchier oligocarpa Roem.

Arbrisseau de 1 m., à feuilles oblongues crénelées, à fleurs blanches souvent solitaires, à fruits bleu-noir.

Les rameaux, bourgeons, feuilles, pétioles, pédoncules floraux et fleurs contiennent de l'acide cyanhydrique facile à caractériser par sa saveur.

Extraction de l'amygdonitrileglucoside. — Effectuée sur 230 gr. de rameaux de 1 an, en janvier, par la méthode au sable. La liqueur éthérée concentrée laisse cristalliser l'hétéroside qui a été identifié par son point de fusion (+ 140°) et son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -24^\circ$.

Les feuilles (mai) renferment de la pectase (coagulation en 24 h.)

Les fleurs fournissent environ 0.010 de HCN ; leur S. R. initial est 1.85.

Amelanchier oxyodon Koehne

(= *A. florida* Lindl.)

Arbrisseau de 1 à 3 m., à tiges grêles dressées, à feuilles ovales ou cordiformes finement dentées vers leur sommet, à fleurs blanches en grappes dressées, à fruits pourpres puis noirs.

Rameaux. — Examinés le 21 novembre, des rameaux de l'année cueillis au Fleuriste Municipal ont une forte odeur cyanhydrique quand on les coupe : ils en contiennent 0.064 (coeff. de dist. 0.81).

L'action de l'invertine indique la présence de 0.78 de saccharose (indice 638). L'émulsine ne forme que 0.028 de HCN : la stabilisation de ces rameaux dans l'eau bouillante a donc donné lieu à un dégagement important de HCN : 0.036, soit 56 % du total !

Le rapport SR/HCN = 12.5 et l'indice 318 peuvent être interprétés par la coexistence de l'amygdonitrileglucoside et du picéoside. Nous n'avons pas vérifié cette hypothèse (tableau XII).

Amelanchier alnifolia Nutt.

Arbrisseau de 3 à 5 m., à feuilles elliptiques cordiformes obtuses, à fleurs blanches en grappes dressées (calices laineux), à fruits pourpre foncé.

Echantillons étudiés prélevés à Chevreloup.

Rameaux et feuilles. — Des essais biochimiques ont été effectués en mars sur des rameaux porteurs de bourgeons prêts à s'ouvrir et en juillet sur des rameaux avec feuilles. L'invertine forme respectivement 0.46 et 0.66 de S. R. (indice 638, donc saccharose probable). L'émulsine libère dans le 1^{er} cas 0.028 de HCN et dans le second 0.016 (tableau XII). Les rapports SR/HCN, 11 et 16.8 et les indices 265 et 289 montrent que l'amygdonitrileglucoside est accompagné d'un hétéroside à indice faible qui pourrait être le picéoside (indice 230). Si l'action de l'émulsine a porté seulement sur ces 2 principes, nous constatons une diminution du premier et une augmentation du second de mars à juillet :

En mars : S. R. dû à l'amygdonitrileg.....	0.028 × 6.6 = 0.18
S. R. dû au picéoside.....	0.31 — 0.18 = 0.13
En juillet : S. R. dû à l'amygdonitrileg....	0.016 × 6.6 = 0.10
S. R. dû au picéoside.....	0.27 — 0.10 = 0.17

Extraction de l'amygdonitrileglucoside. — Effectuée sur 260 gr. de rameaux cueillis en mars. La liqueur éthérée con-

centrée a laissé cristalliser deux rosaces d'aiguilles pures. Point de fusion + 147°. Pouvoir rotatoire, dans l'eau $\alpha_D \neq -25^\circ$.

Un essai à l'émulsine effectué sur l'extrait éthéré amorphe a donné un rapport SR/HCN $\neq 8.5$ montrant que le picéoside — s'il existe — n'a pas été dissous par l'éther.

La recherche des hétérosides flavoniques dans les feuilles (juin) a été négative.

Fleurs. — En avril, après la chute des pétales, elles renferment 0.96 de S. R. initial, 0.18 de S. R. par l'invertine, 0.008 de HCN. Le rapport SR/HCN = 32 confirme la coexistence d'un hétéroside non cyanogénétique.

Fruits. — Des fruits verts, rougissants, prélevés en juin, renferment 1.00 de S. R. initial, 0.10 de S. R. par l'invertine, 0.008 de HCN et une *pectine* très abondante qui a été caractérisée par les coagulations habituelles.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux (février)	2°13'
Feuilles (juin)	2°3'
Fleurs (avril)	5°7'

L'invertine des fleurs est la plus active.

Amylase. — En petite quantité dans les rameaux et bourgeons en février.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles (mai, août) : feuilles broyées avec 1/2 de leur poids d'eau ; coagulation en 24 h.

CONCLUSION. — Les *Amelanchier* sont remarquables par la présence de picéoside dans leurs rameaux, au moins chez plusieurs espèces. L'existence de pruno-flavonoloside dans l'*A. botryapium* rapproche celui-ci du *Prunus triloba* dont il est très différent au point de vue anatomique.

COTONEASTER

Arbrisseaux originaires de Chine ; les plus petits sont rampants (*C. microphylla*) ; les plus grands sont presque des arbres (*C. affinis*).

Les feuilles sont très différentes suivant les espèces : petites ou grandes (*C. thymifolia* ou *C. bacillaris*), arrondies ou allongées (*C. nummularia* ou *C. salicifolia*), caduques ou persistantes (*C. horizontalis* ou *C. buxifolia*).

Les fleurs, petites, blanches ou roses sont solitaires ou réunies en corymbes ; elles présentent des pétales dressés ou étendus.

Les fruits, subglobuleux, obovoïdes ou pyriformes, de 5 à 10 mm. de diamètre, ont des teintes variant du rouge orangé (*C. Francheti*) au noir (*C. nigra*). Ils contiennent de 2 à 5 graines.

Les Cotoneaster sont seulement utilisés comme plantes ornementales : ils sont très décoratifs par leur port, par leurs feuilles qui prennent parfois de belles colorations à l'automne et surtout par leurs fruits nombreux aux couleurs vives, persistant jusqu'à l'hiver chez quelques espèces.

A notre connaissance, les travaux d'ordre chimique faits sur les *Cotoneaster* peuvent se résumer à la recherche et parfois au dosage de HCN dans les feuilles de quelques espèces : *C. vulgaris* (WICKE, 1851) [96] ; *C. affinis*, *bacillaris*, *buxifolia*, *Francheti*, *frigida*, *horizontalis*, *microphylla*, *multiflora*, *pannosa*, *thymifolia* (GUIGNARD, 1906) [47] ; *C. bullata*, *pyrenaïca*, *racemiflora* (ROSENTHALER, 1926) [87] ; *C. melanocarpa* (ROSENTHALER, 1929) [89]. En outre, M. HÉRISSEY a extrait le prulaurasoside du *C. microphylla* en 1906 [54].

SECTION *Orthopetalum* Koehne.

Espèces à pétales *droits*, petits, obovales, souvent roses.

I. — Fruits rouges.

A. — Espèces à feuilles *glabres* ou *légèrement pubescentes*.

C. horizontalis Decaisne

Arbrisseau à port prostré, à feuilles rougissant à l'automne, à fleurs roses, à fruits rouge vif.

Racines. — Elles contiennent en juillet 0.016 de HCN ; le rapport SR/HCN = 7.5 indique la présence d'amygdonitrileglucoside (tableau XIV).

Extraction. — Effectuée sur 180 gr. de racines (Saint-Mandé, en juillet). A permis d'obtenir une très faible quantité d'amygdonitrileglucoside seulement identifié par son point de fusion $+ 146^{\circ}$.

Rameaux. — Ils renferment en février 0.32 de saccharose (indice 600) ; l'émulsine libre 0.023 de HCN. Le rapport SR/HCN = 8.2 indique la présence prédominante de l'amygdonitrileglucoside.

Extraction. — Effectuée sur 400 gr. de rameaux de 1 an cueillis en février. La cristallisation a commencé aussitôt après l'opération. Après une décoloration au noir animal et une cristallisation dans l'ester acétique, le produit pur a été identifié par son point de fusion 149° et son pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = -27^{\circ}8 \text{ (p = 0.1678 ; v = 10 ; l = 2 ; } \alpha = -50').$$

Les eaux-mères contiennent du prulaurasoside. L'examen biochimique du sable après épuisement donne un rapport SR/HCN = 13.7, confirmant la coexistence d'un autre principe hydrolysable par l'émulsine : celui-ci pour-

rait être l'amygdaloside mais ce fait n'est nullement démontré.

Feuilles. — Examinées en juin après la floraison et en décembre (feuilles rougissantes). L'invertine forme 0.29 de S. R. dans les premières, 0.79 dans les secondes. L'émulsine met en liberté 0.082 de HCN en juin, 0.036 en décembre. Les rapports SR/HCN 8.1 et 11.9 montrent que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts jaunissants, pesant 0.05) et en septembre (fruits presque mûrs, pesant 0.10). Leur S. R. initial augmente pendant la maturation et passe de 0.14 à 0.76. L'action de l'invertine est faible dans les 2 cas. L'émulsine forme respectivement 0.010 et 0.003 de HCN : la diminution est très nette. Les rapports SR/HCN sont peu précis.

La pulpe renferme très peu d'amidon (août). La recherche de la pectine (septembre) donne un résultat négatif ou incertain.

Graines. — Chaque noyau pèse 6 mgr. et renferme HCN.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Trouvée dans tous les organes.

Amylase. — Trouvée dans la pulpe et la graine.

Pectase. — Résultat négatif avec le jus des fruits (août).

***C. adpressa* D. Bois**

Voisin du *C. horizontalis*, fruits plus précoces à 2 noyaux.

En octobre, des rameaux de 1 an renferment 0.036 de HCN (coeff. de dist. 0.9) et des feuilles encore bien vertes, 0.033 (coeff. de dist. 0.8).

Les fruits, rouge vif, pesant 0.20 ne contiennent pas de HCN, pas d'amidon, peu de pectine (coagulation tardive et

TABLEAU XIV.

	<i>C. horizontalis</i>						Var. <i>adpressa</i>	<i>C. Simonsii</i>		
	Rameaux 14 fév.	Feuilles		Fruits		Rameaux 11 avril		Feuilles		Fruits 17 juil.
		13 juin	5 déc.	27 uil.	17 sept.			27 juil.	27 sept.	
α_1	— 5'	— 10'16'	— 10'	— 24'	— 46'	— 14'	— 52'	— 50'	— 28'	— 41'
α_1	— 20'	— 10'46'	— 10'20'	— 34'	— 59'	— 27'	— 102'	— 54'	— 44'	— 42'
α_6	+ 2'	— 33'	— 25'	— 22'	— 49'	— 14'	— 102'	— 27'	— 10'	— 42'
SR_1	0.29	0.34	0.92	0.14	0.76	0.23	0.39	0.43	0.32	0.07
SR_1	0.44	0.63	1.71	0.20	0.85	0.33	0.44	0.54	0.51	0.09
SR_6	0.56	1.30	2.14	0.28	0.92	0.34	0.48	0.74	0.80	0.12
$\Delta\alpha_1$	15'	30'	10'10'	10'	13'	13'	10'	4'	16'	1'
ΔSR_1	0.15	0.29	0.79	0.06	0.09	0.10	0.05	0.11	0.19	0.02
$\bar{I}_1$	600	580	677	—	—	—	—	—	712	—
$\Delta\alpha_6$	22'	10'13'	55'	12'	10'	13'	0	27'	34'	0
ΔSR_6	0.12	0.67	0.43	0.08	0.07	0.01	0.04	0.20	0.29	0.03
$\bar{I}_6$	327	550	469	—	—	—	—	444	511	—
HCN	0.016	0.082	0.036	0.010	0.003	0.002	0	0.013	0	0
SR/HCN	7.5	8.1	11.9	8	—	—	—	15	—	—

incomplète avec la pectase de Sureau), pas de pectase (tableau XIV).

C. Nan-Shan Hort. Vilmorin

(= *C. præcox* Hort.).

Arbrisseau rampant, à feuilles à bords ondulés, à fleurs blanches en mai, à fruits rouges en septembre. Fleurit avant tous les autres *Cotoneaster*, ce qui justifie son nom.

En juillet, des rameaux et feuilles donnent par action de l'émulsine 0.032 de HCN. Le rapport SR/HCN = 9 et l'indice 470 sont en relation avec la présence d'amygdonitrile-glucoside.

Les fruits, verts rougissants, ne renferment pas de HCN. L'invertine et l'émulsine ne forment que des quantités très faibles de S. R.

C. Simonsii Baker

Arbrisseau dressé à feuilles ovales acuminées, à fleurs blanches, à fruits rouge-orangé.

En avril, les rameaux de 1 an renferment 0.002 de HCN ; l'émulsine a une action insignifiante (tableau XIV).

En juillet, les feuilles donnent par l'émulsine 0.013 de HCN. Le rapport SR/HCN = 15 indique la coexistence d'un autre hétéroside. En septembre, l'acide cyanhydrique est disparu mais l'émulsine forme 0.29 de S. R. dû au principe non cyanogénétique qui persiste seul.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.09) et en novembre (fruits mûrs pesant 0.12). Le S. R. initial augmente de juillet à novembre et passe de 0.07 à 0.24. Dans les 2 cas, pas de HCN.

C. divaricata Rehd. et Wils.

Arbrisseau dressé, à feuilles vert-brillant au-dessus, à fleurs roses, à fruits ovoïdes, rouges.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique appliquée en mai aux rameaux porteurs de jeunes feuilles et en octobre aux rameaux avec feuilles jaunissantes indique la présence de saccharose dans les 2 cas (indices 572 et 617). L'émulsine libère 0.028 et 0.037 de HCN. Les rapports SR/HCN, 10 et 10.8 montrent que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul (tableau XV).

Extraction. — Effectuée sur 180 gr. de rameaux et feuilles (mai). A fourni une belle cristallisation d'amygdonitrileglucoside dans la liqueur éthérée. Identification par le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -26.5$ ($p = 0.1035$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -35'$) et par l'isomérisation en prulaurasoside (initial $-35'$; final $-1.13'$).

Feuilles. — Des dosages de HCN ont été effectués au cours de l'été 1940 (pied de Chevreloup) ; résultats pour 100 gr. :

14 mai	(époque de la floraison)	0.020	coeff. de dist.	0.85
25 juillet		0.022	—	0.62
22 août	(les fruits rougissent)	0.008	—	0.55
25 sept.		0.006	—	0.55

Le maximum a lieu en juillet, puis la teneur diminue jusqu'à la chute des feuilles.

Fleurs. — Des fleurs épanouies (14 mai) renferment 3.10 de S. R. initial.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.06) et en octobre (fruits tombants pesant 0.21). Leur S. R. initial passe de 0.17 à 0.66. L'invertine a une action très faible. Très peu ou pas d'acide cyanhydrique.

En septembre, la recherche de la pectine a été positive. L'amidon est presque nul.

Graines. — Chaque fruit contient 2 graines qui renferment HCN. L'amande tache le papier (matière grasse).

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux (février).....	1°39'
Bourgeons (février).....	5°
Feuilles (juin).....	3°17'
Fleurs (mai).....	6°12'
Pulpe de fruits (oct.).....	2°31'

Les fleurs et bourgeons sont donc très actifs.

Amylase. — Résultat nettement positif dans les graines.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles (mai) ; celles-ci ont dû être broyées avec la moitié de leur poids d'eau ; coagulation en 24 h. Recherche négative dans le jus des fruits (août).

***C. nitens* Rehd. et Wils.**

Petit arbrisseau à feuilles vert-brillant au-dessus, à fleurs blanches, à fruits rouge-noir.

Les rameaux et feuilles ont été examinés en avril et en septembre. Ils contiennent en avril 0.49 de saccharose (indice 637) et 0.021 de HCN. Le rapport SR/HCN = 6.2 indique la présence exclusive du monoglucoside à HCN. En septembre, ce rapport s'élève à 11.6 et traduit l'apparition d'un autre principe hétérosidique (tableau XV).

B. — *Espèces à feuilles tomenteuses ou pubescentes au-dessous.*

***C. integerrima* Medic.**

Arbrisseau à fleurs roses, à fruits écarlates.

Les rameaux de 1 an, examinés à la fin d'octobre, renferment 0.037 d'acide cyanhydrique (coeff. de dist. 0.8).

L'invertiné forme 0.32 de S. R. (indice 640, donc saccharose). L'émulsine libère seulement 0.019 de HCN : il y a une perte de 50 % de HCN à la stabilisation. Celui-ci est accompagné d'une quantité équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque. Le rapport SR/HCN = 6.8 montre la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau XV).

TABLEAU XV.

	<i>C. divaricata</i>			<i>C. nitens</i>		<i>C. integririma</i>	<i>C. bullata</i>	<i>C. Zabeli</i>			
	Rameaux et feuilles		Fruits 17 juil.	Rameaux et feuilles				Rameaux et feuilles		Fruits	
	9 mai	31 oct.		21 avril	9 sept.			20 juin	31 oct.	20 juin	24 oct.
α_1	— 18'	+ 57'	— 37'	— 8'	— 58'	+ 404'	— 22'	— 13'	— 2'	— 109'	— 26'
α_1	— 401'	— 10'	— 43'	— 56'	— 4042'	+ 34'	— 402'	— 51'	— 18'	— 4022'	— 46'
α_2	— 18'	+ 37'	— 35'	— 31'	— 35'	+ 50'	— 10	— 12'	+ 13'	— 4024'	— 40'
SR ₁	0.55	0.61	0.17	0.48	0.32	0.30	0.43	0.25	0.28	0.34	0.33
SRi	0.96	1.30	0.21	0.99	0.45	0.62	0.81	0.53	0.48	0.46	0.51
SRé	1.24	1.70	0.29	1.12	0.73	0.75	0.82	0.75	0.68	0.48	0.52
$\Delta\alpha_1$	43'	107'	6'	48'	14'	30'	40'	38'	16'	13'	20'
Δ SRi	0.41	0.69	0.04	0.51	0.13	0.32	0.38	0.28	0.20	0.15	0.18
li	572	617	—	637	557	640	570	442	750	—	540
$\Delta\alpha_2$	43'	47'	8'	25'	37'	16'	2'	39'	31'	—	6'
Δ SRé	0.28	0.40	0.08	0.13	0.28	0.13	0.01	0.22	0.20	0.02	0.01
Ié	390	510	—	312	454	—	—	338	387	—	—
HCN	0.028	0.037	0.003	0.021	0.024	0.019	0.005	0.022	0.029	0	0
SR/HCN	10	10.8	—	6.2	11.6	6.8	—	10	6.9	—	—

Nous avons pu l'extraire (300 gr. de rameaux, novembre) et l'identifier par son point de fusion $+ 150^{\circ}$ et sa coloration rouge avec SO^4H^2 .

C. bullata D. Bois

Arbrisseau à feuilles fortement veinées, ovales, lancéolées, à fleurs blanches, à fruits rouge vif.

Les rameaux et feuilles en juillet renferment 0.036 de saccharose (indice 570) et 0.005 de HCN (tableau XV).

C. Zabeli Schneid.

Arbrisseau de 2 m., à feuilles obtuses, à fleurs roses, à fruits rouges contenant 2 noyaux.

Rameaux et feuilles. — Examinés en juin et octobre, ils donnent par action de l'invertine 0.28 et 0.20 de S. R., et par l'émulsine 0.022 et 0.029 de HCN. Les rapports SR/HCN 10 et 6.9 indiquent la présence prédominante ou exclusive de l'amydonitrileglucoside (tableau XV).

Extraction. — Effectuée sur 125 gr. de rameaux et feuilles cueillis en juin (Saint-Mandé). Par concentration de la liqueur éthérée, de nombreux flots cristallins purs apparaissent.

Identification par le point de fusion (148°), le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -25^{\circ}$ et l'isomérisation en milieu de pH = 8.6 (initial $-26'$; final $-53'$).

Fruits. — Examinés en juin (poids 0.06) et en octobre (poids 0.12). Leur S. R. initial est 0.31 dans le 1^{er} cas, 0.33 dans le second. L'invertine forme 0.15 et 0.18 de S. R. L'émulsine a une action insignifiante et ne libère pas de HCN.

La pulpe (octobre) ne contient pas d'amidon mais la pectine est assez abondante; une liqueur aqueuse correspondant à 4 fois son poids de fruits coagule par la pectase de Sureau, en 1 h. à 33° .

Graines. — Renferment HCN décelé par son odeur.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Trouvée dans les rameaux, bourgeons, feuilles et fruits.

Pectase. — Existe dans le jus des fruits (octobre) : coagulation en 24 h. à 33°.

C. Dielsiana Pritz.

(= *C. applanata* Duthie).

Arbrisseau dressé, à feuilles ovales, aiguës, veinées, à fleurs roses, à fruits ovales rouge cramoisi brillant.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique appliquée aux rameaux et feuilles en avril et en juillet indique environ 0.30 de saccharose ; l'émulsine forme 0.038 de HCN en avril, 0.055 en juillet. Les rapports SR/HCN 6.5 et 8.3 indiquent la présence exclusive ou prédominante du monoglucoside à HCN ; l'indice 357 fait penser à son isomérisation (tableau XVI).

Des feuilles jaunies et tombantes (7 novembre) fournissent encore 0.053 de HCN (coeff. de dist. 0). Leur rapport SR/HCN = 14.2 montre que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul. Un pied cultivé à Saint-Mandé a, en octobre, une teneur en HCN comparable (0.045). Un pied beaucoup plus âgé (2 m. 50 de hauteur) cultivé à Chevreloup fournit seulement, à la même époque, 0.006 de HCN. Les différences suivant les échantillons peuvent donc être considérables.

Extraction. — Effectuée sur 170 gr. de rameaux et feuilles prélevés en juillet, au Jardin des Plantes. La liqueur éthérée, après repos, fournit des cristaux purs qui ont été identifiés par leur pouvoir rotatoire $\alpha = -27^\circ$.

Fruits. — La méthode biochimique a été appliquée aux fruits en juillet (poids 0.06) et en septembre (poids 0.08). Le S. R. initial augmente pendant la maturation et passe de 0.11 à 0.50. L'invertine forme 0.17 et 0.13 de S. R. L'acide cyanhydrique est très faible ou nul.

Des fruits commençant à rougir (22 août) contiennent de la pectine, caractérisée par ses coagulations.

Graines. — Chaque fruit renferme 4 graines pesant chacune 0.01. Elles fournissent de l'acide cyanhydrique et l'amande broyée laisse une tache sur le papier (huile).

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Déviations observées après 2 jours à 33° :

Rameaux (février)	4°20'
Bourgeons (février).....	1°40'
Feuilles (9 mars)	5°20'
— (20 octobre).....	1°20'
Pulpe des fruits.....	2°20'
Graines.....	31'

Amylase. — Trouvée dans les graines. Incertaine dans les feuilles.

Pectase. — Les feuilles broyées donnent un liquide épais et filant sur lequel nous n'avons pas pu effectuer la recherche.

Pas de pectase dans le jus de fruits (août).

C. Francheti D. Bois

Arbuste dressé, à feuilles demi-persistantes, ovales, lancéolées, à fleurs blanches, à fruits oblongs orangé-brillant.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique a été appliquée aux rameaux et feuilles en avril et novembre. Ils contiennent respectivement 0.20 et 0.46 de saccharose (indice 600). L'émulsine libère 0.016 et 0.032 de HCN. Les rapports SR/HCN, 6.8 et 8.7 indiquent la présence d'amygdonitrileglucoside (indice 494) (tableau XVI).

Extraction. — Effectuée sur 220 gr. de rameaux et feuilles prélevés au Jardin des Plantes en septembre. La liqueur éthérée n'ayant donné lieu à aucune cristallisation, l'extract éthéré a été soumis à la défécation plombique et le résidu

TABLEAU XVI.

	<i>C. Dielsiana</i>						<i>C. Franchetii</i>			<i>C. acuminata</i>		
	Rameaux et feuilles			Feuilles			Fruits			Fruits		
	16 juil.			29 sept.			10 juil.			10 oct.		
	3 av. 11	16 juil.	7 nov.	16 juil.	29 sept.	20 avril	15 nov.	10 juil.	10 oct.	Rameaux 14 mars	Feuilles 30 mai	Fruits 17 juil.
α_1	— 12'	— 55'	— 1029'	— 30'	— 52'	— 7'	+ 5'	— 1014'	— 1012'	+ 5'	— 37'	— 30'
α_1	— 46'	— 1020'	— 1049'	— 45'	— 107'	— 32'	— 43'	— 1034'	— 1020'	— 12'	— 1012'	— 42'
α_6	— 4'	— 17'	+ 5'	— 47'	— 59'	— 19'	— 9'	— 1036'	— 1016'	+ 1'	— 54'	— 40'
SR ₁	0.39	0.32	0.84	0.11	0.50	0.17	0.29	0.13	0.56	0.29	0.73	0.13
SR ₁	0.70	0.61	0.98	0.28	0.63	0.38	0.77	0.28	0.67	0.50	1.14	0.19
SRé	-0.95	1.07	1.73	0.28	0.67	0.49	1.05	0.28	0.67	0.63	1.32	0.20
$\Delta\alpha_1$	34'	25'	20'	15'	15'	25'	48'	20'	8'	17'	35'	12'
ASR ₁	0.31	0.29	0.14	0.17	0.13	0.21	0.48	0.15	0.11	0.21	0.41	0.06
I ₁	547	696	420	—	—	504	600	—	—	—	702	—
$\Delta\alpha_6$	42'	103'	1054'	0	8'	13'	34'	0	4'	43'	18'	2'
ASRé	0.25	0.46	0.75	0	0.04	0.11	0.28	0	0	0.13	0.18	0.01
Ié	357	438	307	—	—	—	494	—	—	—	—	—
HCN	0.038	0.055	0.053	0.003	0.005	0.016	0.032	0	0	0.013	0.019	0
SR/HCN	6.5	8.3	14.2	—	—	6.8	8.7	—	—	10	9.4	—

sec, repris par l'ester acétique. Nous avons obtenu 0.08 d'amygdonitrileglucoside qui a été identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D \neq -24^\circ$.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.06) et en octobre (fruits mûrs pesant 0.25). Leur S. R. initial passe de 0.13 à 0.56. L'invertine forme seulement 0.15 et 0.11 de S. R. L'émulsine est sans action ; les fruits ne renferment pas de HCN.

La recherche de la pectine est nettement positive (septembre), la coagulation avec la pectase du Sureau a été obtenue en moins de 24 h. à 33° .

Graines. — Généralement 3 graines par fruit. Contiennent HCN.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Trouvée dans les rameaux, feuilles et fruits.

Amylase. — Nulle dans les rameaux de 1 an ; peu active dans les feuilles en mars. Très active dans les graines.

Pectase. — Trouvée dans le jus des fruits (septembre) : coagulation en 24 h.

C. obscura Rehd. et Wils.

Arbrisseau à fleurs blanches, à fruits rouge-brun.

En octobre, des rameaux de 1 an cueillis à Joinville, contiennent 0.028 de HCN (coeff. de dist. 0.18) et des feuilles encore bien vertes, 0.033 (coeff. de dist. 0.40).

Les fruits mûrs, tombants, pesant 0 gr. 30, peu aqueux, ne renferment ni HCN, ni pectine, ni pectase.

Les graines contiennent de l'acide cyanhydrique et une amylase liquéfiant totalement l'empois d'amidon en 2 ou 3 jours à 33° .

C. acuminata Lindl.

Arbrisseau à feuilles ovales lancéolées, acuminées, à fleurs roses, à fruits rouge-noir.

Rameaux. — En mars, des rameaux de 1 an portant de très jeunes feuilles donnent par action de l'invertine 0.21 de S. R. et par l'émulsine 0.013 de HCN (SR/HCN = 10) (tableau XVI). En novembre, ils renferment 0.019 de HCN (coeff. de dist. 0.5).

Extraction. — Effectuée sur 450 gr. de rameaux de 1 an cueillis en mars. La liqueur éthérée a donné, après concentration, une cristallisation d'amygdonitrileglucoside (peu abondante). Identification par le pouvoir rotatoire $\alpha_D \neq -26^\circ$.

Feuilles. — Des dosages de HCN ont été effectués au cours de l'été 1940 :

13 mai	époque de la floraison	0.014	coeff. de dist.	1
13 juillet		0.032	—	0.9
17 septembre	(les fruits sont rouges)	0.013	—	0.5

Le maximum a donc lieu en juillet. Des feuilles jaunies et tombantes sont exemptes de HCN. La méthode biochimique appliquée à la fin de mai donne par action de l'émulsine 0.019 de HCN. Le rapport SR/HCN = 9.4 indique la prédominance du monoglucoside à HCN.

Fruits. — En juillet, les fruits verts rougissants pesant 0 gr. 15 contiennent 0.13 de S. R. initial auquel l'invertine en ajoute 0.06. L'émulsine est sans action. Pas de HCN.

Graines. — Chaque fruit en renferme 2 ou 3 pesant 0.014 : les graines extraites de 100 gr. de fruits ont donné 0.002 à 0.003 de HCN.

Recherche des diastases. — *Amylase.* — Très active dans les graines.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles, en mai et octobre, et dans le jus des fruits en août.

II. — Fruits noirs.

C. acutifolia Turcz.

Arbrisseau à fleurs blanc-rosé, à fruits noirs à 2 graines.

Rameaux. — Des rameaux de 1 an prélevés en mars au Jardin des Plantes donnent par action de l'invertine 0.19 de S. R. et par l'émulsine 0.012 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 6.6$ indique la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau XVII).

Extraction. — Effectuée sur 320 gr. de rameaux de 1 an prélevés en mars. Nous avons obtenu, difficilement d'ailleurs, quelques cristaux d'amygdonitrileglucoside qui ont été identifiés par leur point de fusion (144°).

Feuilles. — Elles contiennent en juin 0.37 de saccharose (indice 585). L'émulsine forme 0.014 de HCN ; le rapport $SR/HCN = 11.4$ montre la coexistence d'un autre hétéroside (perte de HCN par la stabilisation).

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts rougissants pesant 0.15) et en octobre (fruits noirs, mûrs, pesant 0.24). Leur S. R. initial passe de 0.07 à 0.71 ; le S. R. par action de l'invertine n'est que 0.07. L'émulsine agit faiblement ; pas de HCN.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Les rameaux de 1 an (mars) sont particulièrement actifs.

Amylase. — En petite quantité dans les rameaux et les feuilles. Plus active dans la graine.

C. ambigua Rehd. et Wils.

Arbrisseau voisin du *C. acutifolia*, à fruits noirs contenant 3 ou 4 graines.

Examinés en octobre, des rameaux de 1 an ont fourni 0.020 de HCN (coeff. de dist. 0).

Les feuilles, encore bien vertes à la même époque, ne renferment plus de HCN.

Dans les fruits, pas de HCN ni de pectine (octobre).

Une dizaine de graines broyées avec un peu d'eau dégagent une odeur faiblement cyanhydrique. Leur amy-lase liquéfie rapidement l'empois d'amidon.

C. melanocarpa Lodd.

(= *C. nigra* Wahlenberg).

Arbrisseau à feuilles blanchâtres, tomenteuses au-dessous, à fleurs roses, à fruits noirs.

Rameaux. — En mars, des rameaux de 1 an cueillis à Saint-Mandé donnent par action de l'invertine 0.23 de S. R. et par l'émulsine 0.019 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 6.8$ indique la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside (tableau XVII).

Extraction. — Effectuée sur 250 gr. de rameaux de 1 an prélevés en mars. Le dépôt impur obtenu a nécessité une défécation plombique et une reprise par l'ester acétique. L'amygdonitrileglucoside a été identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D \neq -22^\circ$. Il était accompagné de prulaurasoside.

Feuilles. — Examinées en mai et en octobre, elles donnent respectivement par action de l'invertine 0.66 et 0.27 de S. R. (indice 618, donc saccharose). L'émulsine forme 0.031 et 0.020 de HCN. Les rapports SR/HCN 9.6 et 15.5 montrent que l'amygdonitrileglucoside est accompagné d'un autre principe : le premier diminue tandis que le second augmente.

Fleurs. — Au début de la floraison (19 mai), elles sont très visitées par les insectes, ont une saveur sucrée, non

cyanhydrique et contiennent 3.10 de S. R. initial. L'invertine forme 0.29 de S. R. ; l'émulsine est sans action.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts rougissants pesant 0.15) et en septembre (fruits mûrs, noirs, pesant 0.30). Le S. R. initial augmente et passe de 0.11 à 0.52. L'action de l'invertine est faible (S. R. 0.07), celle de l'émulsine, insignifiante. Pas de HCN.

SECTION *Chænopetalum* Koehne.

Leurs pétales sont étalés, suborbiculaires, blancs, et leurs fruits généralement rouges.

1° Arbustes à port dressé ; fleurs en corymbes multiflores.

A. — *Espèces à feuilles caduques.*

C. multiflora Bunge

(= *C. reflexa* Carr.)

Arbrisseau à branches retombantes, à feuilles ovales arrondies, à fleurs blanches, à fruits rouges subglobuleux.

Les rameaux de 1 an examinés en août (Saint-Mandé) contiennent 0.019 de HCN (coeff. de dist. 0.5). Les feuilles, à la même époque, en renferment 0.067 (coeff. de dist. 0.5).

La méthode biochimique appliquée aux feuilles prélevées en août sur un pied du Jardin des Plantes indique la présence de 0.29 de saccharose (indice 561). L'émulsine libère 0.057 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 8.7$ et l'indice 476 font penser à la présence d'amygdonitrileglucoside (tableau XVIII).

En août, des fruits pesant 0.25 ne renferment pas de HCN.

Le *C. multiflora* var. *calocarpa* Rehd. et Wils. présente

des fruits plus gros. Ceux-ci, à leur maturité (10 octobre) pèsent en moyenne 0 gr. 7 et contiennent une quantité de S. R. initial exceptionnellement élevée : 2.15 ; l'invertine ne forme que 0.02 de S. R. ; l'émulsine libre 0.014 de HCN. Le rapport SR/HCN = 7,8 indique la présence d'amygdonitrileglucoside. L'acide cyanhydrique des graines n'intervient pas dans ce dosage, les fruits ayant été préalablement dénoyautés. La pectine, peu abondante, a été mise en évidence par ses réactions habituelles et la pectase du jus de fruits a donné une coagulation en 24 heures.

***C. racemiflora* C. Koch var. *nummularia* Dipp.**

Arbuste de 2 à 5 m., à feuilles sub-orbiculaires, obtuses, à fleurs blanches, à fruits rouges.

Rameaux. — Examinés en février, les rameaux de 1 et 2 ans renferment 0.004 de HCN (coeff. de dist. 0). Les écorces de gros rameaux en sont exempts.

Feuilles. — La méthode biochimique, en juillet, donne 0.29 de S. R. par action de l'invertine. L'émulsine forme 0.108 de HCN. Le rapport SR/HCN = 8 et l'indice 516 font conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside. Le coeff. de dist. étant 0.1, la perte de HCN par la stabilisation est nulle (tableau XVIII).

***C. Lindleyi* Steud.**

(= *C. arborescens* Zabel)

Arbrisseau de 3 m., à rameaux grêlés, à feuilles obtuses ou aiguës, arrondies, à fleurs blanches, à fruits noirs.)

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Rameaux. — Des rameaux de 1 an, porteurs de très jeunes feuilles, en avril, donnent 0.10 de S. R. par action de

l'invertine, et 0.020 de HCN par l'émulsine. Le rapport $SR/HCN = 9$ est en rapport avec la présence prédominante de l'amygdonitrileglucoside (tableau XVIII).

En mai, ces rameaux contiennent 0.018 de HCN (coeff. de dist. 0.05), en juillet 0.015, en novembre 0.011. Les écorces de gros rameaux n'en ont fourni que 0.006.

Extraction. — Effectuée sur 400 gr. de rameaux de 1 an cueillis en avril. Après 2 h. d'épuisement au Soxhlet par la méthode au sable, nous avons obtenu une cristallisation propre et abondante. L'amygdonitrileglucoside purifié par une nouvelle cristallisation dans l'ester acétique a été identifié par son pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -25^\circ$

$$(p = 0.1984 ; v = 10 ; l = 2 ; \alpha = -1^\circ)$$

et son isomérisation en milieu de $pH = 8.6$ (initial -1° ; final $-1^\circ 59'$).

L'examen biochimique du sable après épuisement a donné par action de l'émulsine un rapport $SR/HCN = 18$. L'épuisement n'est donc pas total et la coexistence d'un principe non cyanogénétique est confirmée.

Feuilles. — La méthode biochimique a été appliquée aux feuilles en juin et en octobre 1935. Elles contiennent respectivement 0.52 et 0.60 de saccharose (indices 514 et 600). L'émulsine forme en juin 0.047 de HCN, et en octobre 0.076. Les rapports SR/HCN , 8 et 11.1 montrent que l'amygdonitrileglucoside est accompagné d'un autre hétéroside : tous deux augmentent de juin à octobre.

Des dosages de HCN ont été effectués au cours de l'été 1940 ; résultats pour 100 gr. :

13 mai	(époque de la floraison)	0.008	coeff. de dist.	0.60
13 juillet		0.031	—	0.35
17 sept.	(maturité des fruits)	0.012	—	0
31 oct.		0.007	—	0

Nous constatons un maximum en juillet, puis une diminution jusqu'à la chute des feuilles qui a lieu vers le 15 no-

TABLEAU XVIII.

	<i>C. multiflora</i>		<i>C. racemiflora</i>	<i>C. Lindleyi</i> (A)			<i>C. Lindleyi</i> (B)			<i>C. hebeophylla</i>		
	Feuilles 2 août	Fruits var. <i>calocarpa</i> 10 oct.	Feuilles 26 juil.	Rameaux 11 avril	20 juin	Feuilles 31 oct.	Fruits 30 sept.	Rameaux 28 mars	26 juil.	Feuilles 14 nov.	Rameaux et feuilles 23 juil.	Fruits 29 sept.
α_1	— 103'	+ 103'	— 1026'	— 12'	— 17'	— 53'	+ 15'	— 18'	— 57'	— 1013'	— 10'	— 3'
α_2	— 1034'	+ 103'	— 1057'	— 22'	— 1020'	— 1056'	0	— 27'	— 1040'	— 203'	— 48'	— 6'
α_3	— 31'	+ 1035'	— 16'	— 2'	— 34'	— 30'	+ 24'	+ 6'	— 36'	— 20'	— 34'	+ 6'
SR ₁	0.35	2.15	0.42	0.13	0.46	0.63	1.09	0.10	0.28	0.78	0.23	0.78
SR ₁	0.64	2.17	0.71	0.23	1.00	1.26	1.14	0.19	0.73	1.36	0.66	0.85
SRé	1.14	2.28	1.58	0.41	1.38	2.11	1.27	0.48	1.24	2.19	0.74	0.92
$\Delta\alpha_1$	31'	0	31'	10'	103'	103'	15'	9'	43'	50'	38'	3'
Δ SR ₁	0.29	0.02	0.29	0.10	0.54	0.63	0.05	0.09	0.45	0.58	0.43	0.07
li	561	—	561	600	514	600	—	—	627	696	678	—
$\Delta\alpha_2$	103'	32'	1041'	20'	46'	1026'	24'	33'	104'	1043'	14'	12'
Δ SRé	0.50	0.11	0.87	0.18	0.38	0.85	0.13	0.29	0.51	0.83	0.08	0.07
Ié	476	—	516	540	495	593	—	527	478	483	—	—
HCN	0.057	0.014	0.108	0.020	0.047	0.076	0.012	0.034	0.048	0.083	0.011	0.006
SR/HCN	8.7	7.8	8	9	8	11.1	10.8	8.5	10.6	10	7.2	11

vembre. Remarquons la différence des teneurs en HCN entre 1935 et 1940. A la même date (31 octobre), les feuilles renferment 7 fois moins de HCN en 1940 qu'en 1935. Cette différence ne peut guère s'expliquer par le vieillissement de l'arbre : celui-ci était déjà âgé d'environ 20 ans en 1935 ; sa vigueur n'a pas diminué et il fructifie abondamment tous les ans. Toutefois, depuis 1936, il *n'a plus été taillé*. Pour d'autres espèces également, l'année 1935 a donné des quantités de HCN plus élevées que 1939 ou 1940. La rigueur des derniers hivers aurait peut-être une influence.

La méthode biochimique a été appliquée aux rameaux et aux feuilles d'un second pied de *C. Lindleyi* (B.) cultivé à Saint-Mandé, à 2 mètres du premier (A.). Les résultats sont sensiblement les mêmes (tableau XVIII). Ces 2 arbustes, anatomiquement identiques, ont donc un chimisme analogue.

Fruits. — Des fruits verts examinés en juillet renferment 0.019 de HCN : 0.014 sont localisés dans la pulpe et 0.005 dans la graine (coeff. de dist. 0).

A la fin de septembre, les fruits noirs, mûrs, pesant 0.28, renferment 1.09 de S. R. initial ; l'invertine forme 0.05 de S. R. et l'émulsine libère 0.012 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 10.8$ montre la présence non exclusive de l'amygdonitrileglucoside.

En août, la pulpe présente de nombreux petits grains d'amidon. La pectine a été caractérisée par coagulation avec la pectase de Sureau (liqueur correspondant à 4 fois son poids de fruits cueillis en septembre) ; elle est peu abondante.

Recherche des diastases. — *Pectase.* — Trouvée dans les feuilles en avril et septembre (coagulation en 24 h.). En septembre, les feuilles ont dû être additionnées de leur poids d'eau : jus obtenu filant, épais. Pectine probable.

Le jus des fruits, en août, contient une pectase très peu active (coagulation incomplète en 48 h. à 33°).

***C. hebephylla* Diels.**

Arbrisseau, voisin du *C. Lindleyi*, à fleurs blanches, à fruits noirs.

Rameaux et feuilles. — En juillet, la méthode biochimique donne 0.43 de S. R. par action de l'invertine. L'émulsine libère 0.011 de HCN et le rapport SR/HCN = 7.2 est en rapport avec la présence d'amygdonitrileglucoside (tableau XVIII).

Des jeunes rameaux, en avril, contiennent 0.018 de HCN (coeff. de dist. 0.7), en juillet 0.015, en septembre 0.029 (coeff. 0.5) ; l'augmentation est nette en automne.

En juillet, les feuilles contiennent 0.051 de HCN (coeff. de dist. 0.8 ; perte par la stabilisation) et en septembre 0.040 (coeff. 0.8).

Fruits. — En septembre, des fruits rouge-noir, pesant 0.26, renferment 0.78 de S. R. initial auquel l'invertine en ajoute 0.07. L'émulsine libère 0.006 de HCN.

En juillet, l'examen séparé de la pulpe et des graines a donné 0.010 de HCN pour la pulpe et 0.002 pour les graines (total : 0.012). Le coeff. de dist. qui est 0.5 en juillet tombe à 0.1 en août.

Recherche des diastases. — *Amylase.* — Très active dans la graine.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles, non dans les fruits qui, d'ailleurs, renferment très peu de pectine (septembre).

***C. bacillaris* Wall.**

Arbuste de 4 à 5 m., à feuilles caduques lancéolées, à fleurs blanches, à fruits presque noirs.

Rameaux. — La méthode biochimique appliquée aux rameaux de 1 an prélevés en mars 1935 à Saint-Mandé a

donné par action de l'invertine 0.13 de S. R. (indice 557, donc saccharose). L'émulsine a libéré 0.048 de HCN ; le rapport SR/HCN = 7.9 et l'indice 495 font conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside. Le coefficient de distillation est presque nul ; la stabilisation se fait sans hydrolyse et les résultats précédents sont quantitatifs.

Des dosages de HCN effectués en décembre 1939 et décembre 1940 au moment de la chute des feuilles donnent des résultats très différents :

5 décembre 1939	0.042	coeff. de dist.	0.10
24 décembre 1940	0.087	—	0.02

Des organes semblables prélevés sur un même pied peuvent donc présenter de notables différences de HCN suivant les années.

Extraction. — Effectuée par la méthode au sable sur 500 gr. de rameaux de 1 an prélevés le 5 avril 1935. La cristallisation a commencé après 1/2 heure d'épuisement par l'éther. Une nouvelle cristallisation dans l'ester acétique a fourni 1 gr. 3 de produit pur, identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -26^{\circ}5$ ($p = 0.2138$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1^{\circ}8'$) et par l'isomérisation en prulaurasoside en milieu de pH = 8.6 (initial $-1^{\circ}8'$; final $-2^{\circ}13'$). Le sable épuisé contenait encore 0.006 de HCN % ; le rapport SR/HCN = 12.7 indique que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul.

Feuilles. — La méthode biochimique a été appliquée aux feuilles en juin, juillet, septembre et novembre 1935. L'invertine forme des quantités de S. R. respectivement égales à 0.71 ; 0.37 ; 0.45 ; 0.51. Les indices 600, 616, 627, 612 sont tous très proches de celui du saccharose. L'émulsine libère des quantités élevées de HCN : 0.140 ; 0.156 ; 0.114 ; 0.105. Le maximum a lieu en juillet mais la teneur reste élevée dans l'arrière-saison. Le faible coefficient de distillation permet de considérer les résultats précédents comme quantitatifs. Les rapports SR/HCN, 8.2 ; 9.1 ; 10.7 ; 9.7 montrent que l'amygdonitrileglucoside est accompagné

TABLEAU XIX.

C. bacillaris										
	Rameaux 14 mars	Feuilles					Fleurs 14 mai	Fruits		
		20 avril	6 juin	26 juil.	19 sept.	14 nov.		3 sept.	3 oct.	25 sept. J. des Pl.
α_1	— 10'	+ 17'	— 35'	— 1025'	— 1015'	— 59'	— 24'	— 35'	— 108'	— 34'
α_1	— 24'	— 39'	— 1046'	— 201'	— 1058'	— 1049'	— 50'	— 46'	— 1012'	— 44'
α_6	+ 22'	0	+ 18'	+ 32'	+ 25'	+ 15'	— 35'	— 15'	— 34'	— 9'
SR ₁	0.10	0.66	0.46	0.27	0.25	0.48	1.38	0.27	0.32	0.16
SRi	0.23	1.23	1.17	0.64	0.70	0.99	1.60	0.34	0.40	0.18
SRé	0.61	1.53	2.33	2.06	1.93	2.01	1.73	0.62	0.69	0.46
$\Delta\alpha_1$	14'	56'	1011'	36'	43'	50'	26'	11'	4'	10'
Δ SRi	0.13	0.57	0.71	0.37	0.45	0.51	0.22	0.07	0.08	0.02
Ii	557	610	600	616	627	612	507	—	—	—
$\Delta\alpha_6$	46'	39'	204'	2033'	2023'	204'	15'	31'	38'	35'
Δ SRé	0.38	0.30	1.16	1.42	1.23	1.02	0.13	0.28	0.29	0.28
Ié	495	461	561	556	516	493	—	541	457	480
HCN	0.048	0.046	0.140	0.156	0.114	0.105	0.020	0.035	0.021	0.038
SR/HCN	7.9	6.5	8.2	9.1	10.7	9.7	6.5	8	13.8	7.3

d'un autre principe. Si celui-ci est non cyanogénétique, son maximum aurait lieu en septembre ; il donnerait alors par hydrolyse 0.47 de S. R.

Des dosages de HCN ont été effectués pendant l'été 1938 (résultats exprimés pour 100 gr.) :

20 avril	feuilles pesant 0.04	0.061	coeff. de dist.	0.73
19 mai		0.068	—	0.67
30 juin		0.084	—	0.70
10 août		0.058	—	0.45
3 sept.		0.054	—	0.54
15 oct.		0.035	—	0.36
12 nov.		0.041	—	0.30

Le maximum a lieu en juin, mais en novembre la teneur est encore élevée.

L'arbuste a beaucoup souffert des gelées de décembre 1938 ; au printemps suivant, le tronc principal étant mort, il est seulement représenté par quelques rameaux vigoureux partant du pied. Ceux-ci renferment en décembre 1939 une quantité de HCN très inférieure à celle de l'année suivante. Si nous attribuons cette dernière anomalie aux gelées et au mauvais état de la plante, comment expliquer que les teneurs de l'été 1938 sont inférieures de moitié à celles de 1935 ? (maximum 0.084 au lieu de 0.156). Notons que l'arbuste a cessé d'être taillé en 1936.

Enfin, des dosages ont été effectués pendant l'automne 1940 :

15 oct.	feuilles bien vertes	0.135	coeff. de dist.	0.50
12 nov.	—	0.099	—	0.47
28 nov.	légèrement jaunissantes	0.108	—	0.25
15 déc.	nettement jaunissantes	0.073	—	0.14

L'arbuste atteint alors 1 m. 50 et perd ses feuilles entre le 12 et le 20 décembre. Les teneurs sont comparables à celles de 1935 et les feuilles tombantes conservent une quantité élevée de HCN.

En octobre, l'examen séparé du limbe et du pétiole avec

la nervure principale a donné pour le 1^{er} 0.141 de HCN (coeff. de dist. 0.56) et pour le second 0.110 (coeff. 0.25).

Extraction. — Effectuée sur 60 gr. de feuilles cueillies en septembre 1935. L'amygdonitrileglucoside a été identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -26^\circ$ et par l'isomérisation avec II gouttes de NaOH à 10 % (initial — 24' ; final — 48').

Le rendement est faible et l'épuisement du sable incomplet.

Fleurs. — Elles renferment 1.38 de S. R. initial ; l'action de l'invertine en ajoute 0.22 ; l'émulsine libère 0.020 de HCN et le rapport SR/HCN = 6.5 indique la présence d'amygdonitrileglucoside.

Les fleurs ont un coefficient de distillation élevé (0.8) mais la stabilisation ne fait perdre que 0.002 ou 0.003 de HCN.

En distillant les fleurs avec de l'alcool, le distillat se trouble par addition d'eau, d'où la présence d'une essence miscible à l'alcool et non à l'eau.

Extraction. — Effectuée sur 180 gr. de fleurs aussi courtement pédonculées que possible. L'amygdonitrileglucoside obtenu, tapissant les parois du ballon, a été purifié par une cristallisation dans l'éther : $\alpha_D \neq -23^\circ$. Coloration rouge avec SO^4H^2 .

Fruits. — Examinés au début de septembre (poids 0.21) et à la fin d'octobre (fruits noirs pesant 0.27). Le S. R. initial passe de 0.27 à 0.32 ; l'invertine ne forme que 0.08 et 0.07 de S. R. L'émulsine libère dans le 1^{er} cas 0.035 de HCN et dans le second 0.021 : il y a donc diminution très nette. Les rapports SR/HCN, 8 et 13.8 montrent que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul, surtout dans les fruits mûrs.

Des fruits mûrs, noirs, cueillis fin septembre, sur un arbuste plus jeune du Jardin des Plantes contiennent 0.038 de HCN (SR/HCN = 7.3).

Extraction. — Effectuée sur 350 gr. de fruits rouges

cueillis le 2 septembre. L'épuisement a été fait en 2 fois, le sable chargé en extrait ayant été séché et pulvérisé après une 1^{re} opération. L'hétéroside obtenu, impur, a été soumis à une défécation plombique. Après une cristallisation dans l'ester acétique, il a pu être identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D \# - 24^\circ$. Coloration rouge avec SO^4H^2 . Probabilité de prulaurasoside.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Trouvée dans les rameaux et les feuilles. Ces dernières, en avril, sont 5 fois plus actives qu'en août.

Emulsine. — La poudre fermentaire de jeunes feuilles hydrolyse 10 fois plus d'amygdonitrileglucoside que d'amygdalosite en un même temps.

Amylase. — Existe dans les feuilles en avril, non en août. Résultat négatif pour les rameaux (octobre).

Pectase. — Trouvée dans les feuilles, en mai.

C. affinis Lindl.

Arbuste de 5 à 8 m., à feuilles elliptiques, souvent aiguës, de 3 à 8 cm. de long, à fleurs blanches, à fruits subglobuleux violacés.

Echantillons étudiés prélevés au Jardin des Plantes (labyrinthe).

Rameaux. — En décembre, des rameaux de 1 an ont donné par l'invertine 0.10 de S. R. et par l'émulsine 0.026 de HCN. Le rapport $\text{SR}/\text{HCN} = 6.1$ indique la présence d'amygdonitrileglucoside (tableau XX).

A la même époque, des écorces de gros rameaux contiennent plus de sucres (S. R. par l'invertine 0.53) et moins de HCN (0.014). Le rapport $\text{SR}/\text{HCN} = 7.1$ montre que l'amygdonitrileglucoside est seul.

Feuilles. — Examinées en juillet et en novembre (encore bien vertes), elles contiennent environ 0.35 de saccharose

(indices 675 et 617). L'émulsine forme 0.043 de HCN en juillet, 0.023 en novembre. Les rapports SR/HCN, 10.7 et 13.9 montrent que l'amygdonitrileglucoside n'est pas seul.

Certaines feuilles persistent jusqu'au début de janvier et renferment encore HCN peu avant leur chute.

La méthode d'extraction au sable appliquée à 200 gr. de feuilles en août n'a pas fourni un principe assez pur et assez abondant pour permettre l'identification.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.13), en septembre (fruits rouges), en octobre (fruits violacés, tombants, pesant 0.23). Le S. R. initial n'augmente guère au cours de la maturation (de 0.12 à 0.15). Le S. R. formé par l'invertine est toujours faible (0.10). L'émulsine libère en juillet 0.059 de HCN, en septembre 0.034, en octobre 0.033 : la diminution est donc accentuée au début de l'été. Les rapports SR/HCN, 7.4 ; 8.2 ; 8.7 font conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside auquel s'ajoute peut-être un autre principe.

Extraction. — Effectuée sur 200 gr. de fruits verts cueillis le 4 août. L'amygdonitrileglucoside apparaît dans la liqueur éthérée en moins d'une heure. Après une cristallisation dans l'ester acétique, il a été identifié par son point de fusion (+ 141°) et son pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -27^\circ$.

($p = 0.246$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1^\circ 8'$).

Poids pur obtenu : 0.25.

Coexistence probable de prulaurasoside.

C. comptus Lemaire

(= *C. affinis* var. *bacillaris*, d'après SCHNEIDER).

Arbrisseau voisin de *C. affinis*, et de *C. bacillaris*.

Des rameaux de l'année, encore verts, prélevés le 21 nov. au Fleuriste Municipal renferment 0.037 de HCN (coeff. de dist. 0). Les feuilles, en très bon état, en fournissent 0.096 (coeff. de dist. 0.42).

***C. frigida* Wall:**

Arbrisseau proche des précédents, à fleurs blanches en corymbes très multiflores, à fruits rouges.

Rameaux et feuilles. — Examinés en juillet et octobre, ils donnent par action de l'invertine 0.19 de S. R. L'émulsine forme respectivement 0.076 et 0.053 de HCN. Les rapports SR/HCN, 10.7 et 10 montrent la coexistence de 2 hétérosides (tableau XX).

Extraction. — Effectuée sur 150 gr. de rameaux et feuilles, en juillet. La cristallisation a été rapide et soyeuse.

Identification de l'amygdonitrileglucoside par son point de fusion (+ 143°) et son pouvoir rotatoire $\alpha_D \neq -27^\circ$.

Le coeff. de distillation des feuilles, en juillet, n'est que 0.5 et leur stabilisation se fait sans hydrolyse. Un autre échantillon de *C. frigida* dont les feuilles étaient plus grandes n'a fourni, au début de novembre, que 0.027 de HCN.

Fruits. — En septembre, des fruits rouges mûrs pesant 0.18 contiennent 0.13 de S. R. initial ; l'invertine n'en ajoute que 0.06. L'émulsine libère 0.085 de HCN. Le rapport SR/HCN = 7.1 et l'indice 488 indiquent la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside.

Extraction. — Effectuée sur 125 gr. des mêmes fruits. Poids brut d'hétéroside obtenu : 0 gr. 95. Après une cristallisation dans l'ester acétique, il fond à + 148° et son pouvoir rotatoire est voisin de — 25°.

B. — *Espèces à feuilles persistantes.*

***C. pannosa* Franch.**

Arbuste de 1 m. 50 à 2 m., à feuilles ovales tomenteuses et blanches en dessous, à fleurs blanches en corymbes compacts, à fruits subglobuleux rouge vermillon.

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique a été appliquée aux rameaux avec feuilles en mars et en octobre. L'invertine forme dans le 1^{er} cas 0.10 de S. R. et dans le second 0.25. L'émulsine libère en mars 0.005 de HCN et en octobre 0.019. Les rapports SR/HCN, 12 et 18.9 montrent que l'hétéroside à HCN est accompagné d'un autre principe (tableau XXI).

Des dosages de HCN dans les feuilles jeunes, en 1938, ont donné les résultats suivants : 18 juin : 0.020 (coeff. de dist. 0.85) ; 31 août : 0.014 ; 20 octobre : 0.007 ; 30 novembre : 0.005.

Fleurs. — Examinées le 18 juin, elles contiennent 1.23 de S. R. initial. L'invertine forme 0.64 de S. R. (indice 662, saccharose probable). L'émulsine fournit 0.030 de HCN. Le rapport $SR/HCN = 7.3$ permet de penser à la présence d'amygdonitrileglucoside et l'indice 412 indiquerait son isomérisation partielle.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.04) et en octobre (fruits mûrs pesant 0.17). Leur S. R. initial augmente et passe de 0.23 à 0.54. L'action de l'invertine est faible dans les 2 cas (0.11 et 0.10 de S. R.). L'émulsine libère 0.062 de HCN en juillet, 0.038 en octobre ; donc, diminution très nette pendant l'été. Les rapports SR/HCN, 6.3 et 7.3 indiquent la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside ; les indices 450 et 365 seraient en rapport avec son isomérisation.

Le coefficient de distillation des fruits atteint 0.7 en juillet et la stabilisation doit être faite avec précaution pour éviter l'hydrolyse. Il est nul en octobre.

Des dosages de HCN effectués sur les fruits du même arbuste en octobre 1937 et 1939 ont donné des teneurs voisines : 0.040 et 0.045 de HCN.

Cet acide cyanhydrique est localisé presque uniquement dans la pulpe du fruit : la graine examinée séparément en contient moins de 0.003. Il a été possible de dénoyer les

fruits sans provoquer d'hydrolyse de l'hétéroside, l'émulsine agissant difficilement dans la pulpe.

Extraction. — Effectuée sur 250 gr. de fruits mûrs cueillis en novembre. L'amygdonitrileglucoside a cristallisé rapidement dans la liqueur éthérée et a été identifié par son point de fusion ($+ 150^{\circ}$) et son pouvoir rotatoire $\alpha_D = - 24^{\circ}5$ ($p = 0.1738$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = - 51^{\circ}$).

Après épuisement, l'étude biochimique du sable a donné un rapport SR/HCN = 7.0 : l'amygdonitrileglucoside est donc bien seul et l'éther n'en a pas dissous la totalité.

C. salicifolia Franch. var. *floccosa* Rehd. et Wils

Arbuste de 2 à 3 m., à branches étalées, rouges à l'état jeune, à feuilles espacées, étroites, lancéolées, de 3 à 8 cm., laineuses en dessous, à fleurs rosées en corymbes compacts, à fruits rouges, subglobuleux, de 6 mm., avec 3 noyaux.

Echantillons étudiés prélevés à Saint-Mandé.

Racines. — Ne contiennent pas de HCN (février).

Rameaux. — Des rameaux de 1 an renferment en avril 0.34 de saccharose (indice 600). L'émulsine libère 0.023 de HCN et le rapport SR/HCN = 7.8 indique la prédominance du monoglucoside à HCN. L'indice 348 fait penser à son isomérisation en prulaurasoside (tableau XXI). La teneur 0.023 n'est pas quantitative, la stabilisation donnant lieu à une perte de HCN.

Des dosages de HCN ont été effectués pendant l'hiver 1939 sur des rameaux de 1 an (résultats exprimés pour 100 gr.) :

10 janvier	0.059	coeff. de dist.	0.73
25 janvier	0.074	—	0.53
2 février	0.056	—	0.60
16 février	0.067	—	0.56
15 mars	0.072	—	0.62

Les teneurs oscillent entre 0.056 et 0.074. Le minimum a été observé après une période de grands froids (-6° à -15°) et le maximum après une période de temps humide ($+8^{\circ}$).

Les écorces noirâtres de rameaux âgés ne renferment plus de HCN (février).

Feuilles. — La méthode biochimique a été appliquée en avril, juillet et novembre. Le saccharose est plus faible en juillet (0.22) qu'en avril et novembre (0.41 et 0.46). L'émulsine libre dans les 3 cas des quantités comparables de HCN (0.039, 0.034 et 0.044). Les rapports SR/HCN, supérieurs à 6.6, montrent que le monoglucoside à HCN n'est pas seul.

Un essai d'extraction effectué sur 160 gr. de feuilles en avril n'a fourni qu'une faible quantité d'un extrait impur sur lequel un essai à l'émulsine indique un rapport SR/HCN = 8 et un indice 440.

Des dosages de HCN effectués en 1937, 1939 et 1940 sur le même pied ont donné des résultats concordants : des feuilles jeunes dont le limbe a au plus 2 cm. de long renferment en avril environ 0.050 de HCN (coeff. de dist. 1). A la même époque, des feuilles de l'année précédente, restées cependant bien vertes, en fournissent de 0.031 à 0.034 (coeff. de dist. 0.8). La teneur ne diminue pas d'une façon régulière au cours de l'année : elle est sujette à des variations dont nous ignorons la cause. En juin 1937, des feuilles de l'année contiennent 0.038 de HCN et des feuilles de l'année précédente, 0.049. Les premières voient leur HCN diminuer au cours de l'été : 0.033 en septembre, 0.030 en octobre, 0.027 en novembre.

Le minimum a été observé le 10 janvier 1940 après une période de grands froids : 0.015 (coeff. de dist. 0.60). Trois semaines plus tard, la température restant voisine de 0° , nous avons trouvé 0.046.

Le coefficient de distillation reste élevé en toute saison : cependant, la stabilisation est généralement possible et les pertes, sauf au printemps, semblent peu élevées.

Des *jeunes* feuilles (juin) placées dans la vapeur d'éther

TABLEAU XXI.

	<i>C. pannosa</i>					<i>C. salicifolia floccosa</i>					<i>C. glabrata</i>		
	Rameaux et feuilles		Fleurs	Fruits		Rameaux 25 avril	Feuilles			Fruits		Rameaux 19 déc.	Feuilles 28 déc.
	28 mars	17 oct.	18 juin	17 juil.	24 oct.		25 avril	26 juil.	21 nov.	13 juil.	24 oct.		
α_1	— 6'	— 40'	+ 26'	— 34'	— 58'	0	— 45'	— 59'	— 38'	— 51'	— 1°	+ 1°	+ 4'
α_1	— 18'	— 1°	— 32'	— 45'	— 1°4'	— 36'	— 1°24'	— 1°23'	— 1°26'	— 1°1'	— 1°17'	— 27'	— 1°54'
α_2	— 8'	— 23'	0	+ 7'	— 18'	— 5'	— 28'	— 50'	— 39'	+ 26'	+ 21'	+ 1°	— 18'
SR ₁	0.09	0.17	1.23	0.23	0.54	0.15	0.48	0.40	0.52	0.22	0.25	0.48	0.85
SR ₁	0.19	0.42	1.87	0.34	0.64	0.51	0.91	0.63	1.00	0.24	0.39	1.20	1.80
SRé	0.25	0.78	2.09	0.73	0.92	0.69	1.32	1.00	1.41	1.00	0.89	1.71	2.33
$\Delta\alpha_1$	12'	20'	58'	11'	6'	36'	39'	24'	48'	10'	17'	1°27'	1°58'
Δ SR ₁	0.10	0.25	0.64	0.11	0.10	0.36	0.43	0.23	0.48	0.02	0.14	0.72	0.95
Ii	—	750	662	—	—	600	661	575	600	—	—	496	483
$\Delta\alpha_2$	10'	37'	32'	52'	46'	31'	56'	33'	47'	1°27'	56'	1°27'	1°36'
Δ SRé	0.06	0.36	0.22	0.39	0.28	0.18	0.41	0.37	0.41	0.76	0.50	0.51	0.53
Ié	—	583	412	450	365	348	439	672	523	524	535	351	331
HCN	0.005	0.019	0.030	0.062	0.038	0.023	0.039	0.034	0.044	0.091	0.064	0.051	0.025
SR/HCN	12	18.9	7.3	6.3	7.3	7.8	10.5	10.8	9.3	8.3	7.8	40	21

noircissent rapidement ; le brunissement est très accusé après 5'. En 1 heure, la face supérieure est noire et la face inférieure commence à brunir aussi. Les fruits verts et leurs pédoncules ont la même propriété. Un résultat analogue, mais moins net, a été observé avec des feuilles de *C. Simonsii*, *C. Dielsiana*, *C. Lindleyi*, *C. bacillaris*, etc...

Fleurs. — Le 9 juin, elles renferment 0.065 de HCN (coeff. de dist. 0.93). Leur stabilisation donne lieu à une perte sensible de HCN (0.018 dans l'eau, 0.023 dans l'alcool à 80°).

Les pétales, blancs, pesant chacun 0.0003 contiennent 2.6 de S. R. initial (en solution déféquée).

Extraction. — Effectuée sur 200 gr. de fleurs. L'amygdonitrileglucoside obtenu, d'ailleurs en faible quantité, a été identifié par son point de fusion 146° et la coloration rouge avec SO^4H^2 .

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.05) et en octobre 1935 (fruits rouges mûrs pesant 0.16). Leur S. R. initial n'augmente guère : il passe de 0.22 à 0.25. L'invertine forme 0.02 et 0.14 de S. R. L'émulsine libère en juillet 0.091 de HCN et en octobre 0.064, donc diminution sensible au cours de la maturation. Les rapports SR/HCN, 8.3 et 7.8 et les indices 524 et 535 sont en rapport avec la présence d'amygdonitrileglucoside.

Des dosages effectués en 1936 sur les fruits du même arbuste ont donné des résultats plus élevés : en juillet 0.105 et en octobre 0.89. Au début d'août 1940, les fruits verts à peine rougissants en renfermaient 0.074 et à la fin de septembre 0.060. Les chiffres de 1936 sont donc exceptionnellement élevés.

Extraction. — Effectuée sur 360 gr. de fruits cueillis le 17 juillet 1936. La cristallisation a commencé après 40 minutes d'épuisement. Nous avons obtenu 1 gr. 1 d'amygdonitrileglucoside pur qui a été identifié par son pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -26^{\circ}4$

($p = 0.2645$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1^{\circ}24'$)

et son isomérisation en milieu faiblement alcalin :

(initial : $-1^{\circ}24'$; final : $-2^{\circ}44'$).

En septembre, la pulpe renferme très peu d'amidon, mais la recherche de la pectine a été nettement positive (coagulation avec différentes pectases : Sureau, *Cydonia*, *Sorbus*, etc., obtenues avec une liqueur correspondant à 2 fois son poids de fruits).

Graines. — Pèsent chacune 0.007 et contiennent une petite quantité de HCN décelable par son odeur.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Trouvée dans tous les organes examinés. Plus active dans les fleurs que dans les feuilles. Encore moins active dans les rameaux.

Emulsine. — La poudre fermentaire des rameaux ou des feuilles hydrolyse plus facilement l'amygdonitrileglucoside que l'amygdalosite.

Dans la pulpe des fruits, l'émulsine semble peu active. Le dénoyautage s'effectue sans hydrolyse. Après broyage, il faut attendre quelques minutes pour percevoir l'odeur cyanhydrique. Cependant, les fruits contiennent assez d'émulsine pour dédoubler la totalité de leur hétéroside : l'immersion de fruits rouges (septembre) pendant 1 mois dans l'eau libre tout leur HCN.

Amylase. — Sa présence n'a été nettement établie que dans les graines.

Pectase. — Résultat négatif dans les feuilles (avril), nettement positif dans les fruits (août et octobre).

C. salicifolia Franch. var. **rugosa** Rehd. et Wils. — La face supérieure des feuilles est vert-mat.

Les résultats sont identiques aux précédents. Les feuilles fournissent de 0.025 à 0.040 de HCN, suivant la saison. Les fruits mûrs en contiennent 0.068 (octobre, Saint-Mandé) ; rapport SR/HCN = 7.

C. Henryana Rehd. et Wils.

Arbrisseau voisin du *C. salicifolia*, à feuilles plus grandes, à fleurs blanches en corymbes, à fruits cramoisis, ovoïdes, de 6 mm.

Feuilles. — Cueillies en novembre à Saint-Mandé, elles donnent par action de l'invertine 0.31 de S. R. L'émulsine libère 0.040 de HCN. Le rapport SR/HCN = 9.7 montre que le monoglucoside à HCN est accompagné d'un autre principe (tableau XXII).

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.045) et en octobre (fruits mûrs rouges pesant 0.16). Le S. R. initial augmente au cours de la maturation et passe de 0.26 à 0.74. L'invertine forme 0.10 de S. R. dans les 2 cas. L'émulsine met en liberté 0.047 de HCN en juillet, 0.039 en octobre (diminution). Le coeff. de dist., qui est voisin de 0.5 en juillet, explique la perte de 0.006 de HCN constatée pendant la stabilisation. Les rapports SR/HCN, 8.7 et 7.4 et les indices 546 et 470 indiquent la présence d'amygdonitrileglucoside.

Extraction. — Effectuée sur 110 gr. de fruits pédonculés cueillis le 25 juillet. La liqueur éthérée, concentrée, laisse cristalliser plusieurs rosaces d'aiguilles pures.

Identification par le point de fusion 151° et le pouvoir rotatoire : $\alpha_D \neq -25^{\circ}$ ($p = 0.1193$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha_c - 35^{\circ}$).

C. glabrata Rehd. et Wils.

Arbuste voisin des précédents, à feuilles glabres ou légèrement pubescentes.

Rameaux. — Des rameaux rouge-brun, de 1 an, prélevés en décembre à Joinville, renferment 0.070 de HCN (coeff. de dist. 0.55). L'invertine forme 0.72 de S. R. et l'émulsine ne libère que 0.051 de HCN (perte de 0.019 par la stabilisation). Le rapport SR/HCN = 10 indique un mélange d'hétérosides (tableau XXI).

Feuilles. — En décembre, des feuilles bien vertes contiennent 0.096 de HCN (coeff. de dist. 0,8). 100 gr. de limbes seuls en fournissent 0.092 et 100 gr. de pétioles et nervures principales, 0.108. Sept jours plus tard, la teneur est tombée à 0.065. Faut-il attribuer la cause de cette diminution à la température très basse qu'elles ont subie pendant toute la semaine (— 10° à — 1°) ?

La méthode biochimique, avec stabilisation à l'eau bouillante, donne par action de l'invertine 0.95 de S. R. et par l'émulsine 0.025 de HCN. Il y a donc une perte de 0.040 par la stabilisation.

C. lactea W. W. Smith

Se distingue de *C. salicifolia* et de *C. Henryana* par ses feuilles rondes. Fleurs blanches, fruits pyriformes rouges de 4 mm. de long.

Rameaux et feuilles. — En juillet, des rameaux de 1 an porteurs de leurs feuilles donnent par action de l'invertine 0.24 de S. R. L'émulsine libère 0.024 de HCN. Le rapport SR/HCN = 7.9 permet de conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside (tableau XXII). Un essai d'extraction tenté sur 250 gr. de rameaux et feuilles n'a pas permis de l'obtenir. L'action de l'émulsine sur l'extrait éthéré amorphe a donné SR/HCN = 7.7 et pour indice 500.

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts pesant 0.028) et en octobre (fruits mûrs pesant 0.08). Leur S. R. initial augmente et passe de 0.27 à 0.47. L'action de l'invertine est faible. L'émulsine libère respectivement 0.059 et 0.042 de HCN (diminution). Les rapports SR/HCN, 7.9 et 6.9 et les indices 548 et 497 indiquent la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside. La quantité de fruits dont nous disposions était trop faible pour tenter l'extraction.

TABLEAU XXII.

	<i>C. Henryana</i>			<i>C. lactea</i>			<i>C. buxifolia</i> (A)			<i>C. buxifolia</i> (B)	
	Fruits			Fruits			Rameaux et feuilles			Rameaux et feuilles	
	Feuilles 21 nov.	22 juil.	8 oct.	Rameaux et feuilles 16 juil.	20 juil.	15 oct.	17 juil.	22 oct.	Fruits 9 sept.	25 juil.	8 oct.
α_1	— 40'	— 28'	— 37'	— 20'	— 24'	— 40'	— 44'	— 13'	— 55'	— 50'	— 26'
α_1	— 105'	— 36'	— 52'	— 44'	— 36'	— 52'	— 1010'	— 36'	— 104'	— 1018'	— 57'
α_2	— 23'	+ 9'	— 15'	— 22'	+ 16'	— 17'	+ 21'	+ 28'	— 34'	0	+ 12'
SR ₁	0.34	0.26	0.74	0.30	0.27	0.47	0.38	0.39	0.32	0.58	0.48
SR ₁	0.65	0.36	0.84	0.54	0.36	0.49	0.65	0.62	0.33	0.86	0.80
SRé	1.04	0.77	1.13	0.73	0.83	0.78	1.35	1.12	0.59	1.46	1.37
$\Delta\alpha_1$	25'	8'	15'	24'	12'	12'	26'	23'	9'	28'	31'
Δ SR ₁	0.31	0.10	0.10	0.24	0.09	0.02	0.27	0.23	0.01	0.28	0.32
I ₁	744	—	400	600	415	—	623	600	—	600	619
$\Delta\alpha_2$	42'	45'	37'	22'	52'	35'	1031'	104'	30'	1018'	109'
Δ SRé	0.39	0.41	0.29	0.19	0.47	0.29	0.70	0.50	6.26	0.60	0.57
Ié	557	546	470	518	548	497	461	468	520	461	495
HCN	0.040	0.047	0.039	0.024	0.059	0.042	0.087	0.056	0.040	0.086	0.068
SR/HCN	9.7	8.7	7.4	7.9	7.9	6.9	8	8.9	6.5	7	8.3

2° Arbustes trainants, toujours verts, prostrés.
Pas plus de 3 fleurs ensemble.

***C. buxifolia* Wall.**

(= *C. Wheeleri* Hort.).

Arbrisseau à longues branches réfléchies, à feuilles persistantes ovales apiculées, à fleurs blanches, à fruits subglobuleux rouges.

Rameaux et feuilles. — Examinés en juillet et octobre, les rameaux avec feuilles renferment environ 0.25 de saccharose (indices 623 et 600). L'émulsine libère en juillet 0.087 et en octobre 0.056 de HCN. En juillet, ce chiffre n'est pas quantitatif : la stabilisation provoque une hydrolyse et la colature a une odeur cyanhydrique. Les rapports SR/HCN, 8 et 8.9 et les indices 461 et 468 indiquent la présence prédominante de l'amygdonitrileglucoside (tableau XXII).

La méthode biochimique a été appliquée de même à un second pied de *C. buxifolia* (B.), cultivé à Saint-Mandé comme le précédent (A.). Les résultats sont analogues.

Extraction. — Effectuée sur 160 gr. de rameaux avec feuilles (juin). La solution éthérée commence à cristalliser au bout d'une heure. Nous avons obtenu de belles aiguilles fondant à 143° et dont le pouvoir rotatoire est voisin de — 24° ($p = 0.1293$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -37'$). L'examen du reste de l'extrait éthéré indique la présence probable de prulaurasoside (déviation insuffisante par action des alcalis).

Fleurs. — Elles ont une saveur nette de HCN.

Fruits. — En septembre, des fruits pesant 0.16 contiennent 0.32 de S. R. initial. L'invertine a une action insignifiante. L'émulsine libère 0.040 de HCN. Le rapport

SR/HCN = 6.5 et l'indice 520 caractérisent l'amygdonitrileglucoside.

C. microphylla Wall.

Arbrisseau de 1 m., à branches allongées retombantes, à feuilles petites, obovales, luisantes, à fleurs blanches solitaires, à fruits globuleux rouge-mat.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique a été appliquée aux rameaux avec feuilles, prélevés en juillet et octobre à Chevreloup. L'invertine forme dans les 2 cas 0.26 de S. R. L'émulsine libère en juillet 0.053 de HCN et en octobre 0.034. Ces teneurs ne sont pas quantitatives, l'odeur de HCN ayant été perçue à la stabilisation. Les rapports SR/HCN, 8.1 et 9.1 sont en rapport avec la présence prédominante de l'amygdonitrileglucoside (tableau XXIII).

Un autre pied, provenant de Viroflay et cultivé en pot a donné des chiffres nettement inférieurs : 0.022 de HCN ; SR/HCN = 6.5 (juin).

Extraction. — Effectuée sur 200 gr. de rameaux avec feuilles cueillis en mai. La liqueur éthérée a laissé déposer des cristaux en rosaces : amygdonitrileglucoside identifié par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -27^{\circ}3$ ($p = 0.1736$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -57'$).

L'extract restant, soumis à l'action de l'émulsine a donné pour indice 420, ce qui fait penser à une isomérisation partielle en prulaurasoside. L'addition de CO^3Ca eût certainement rendu cette isomérisation totale comme dans l'extraction faite par M. HÉRISSEY [54].

Après épuisement, le sable ne contenait plus de HCN. L'absence d'amygdaloside est donc certaine.

Fruits. — En octobre, des fruits mûrs pesant 0.24 renferment 0.67 de S. R. initial auquel l'action de l'invertine en ajoute 0.06. L'émulsine libère 0.013 de HCN. Le rapport SR/HCN = 6.9 montre la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside.

***C. microphylla* Wall. var. *glacialis* Hook.**

(= *C. congesta* Baker).

Arbrisseau voisin du *C. microphylla*, à branches courtes, à petites feuilles à bords ciliés.

Les rameaux coupés ou les feuilles arrachées dégagent une forte odeur cyanhydrique. Il en est de même, d'ailleurs, pour tous les arbrisseaux de ce groupe.

Des rameaux rouges de l'année, de 3 à 6 cm. de long, fournissent en juillet 0.048 de HCN (coeff. de dist. 0.72) et en octobre 0.036 (coeff. de dist. 0.63).

Les feuilles, en juillet, en contiennent 0.137 (coeff. de dist. 0.92) et en octobre 0.097 (coeff. de dist. 0.96).

La méthode biochimique appliquée aux rameaux avec feuilles en octobre donne des résultats semblables à ceux du *C. microphylla* type : 0.25 de S. R. par l'invertine, 0.039 de HCN par l'émulsine. Le rapport SR/HCN = 11.7 indique un mélange d'hétérosides (tableau XXIII).

Extraction. — Effectuée sur 480 gr. de rameaux avec feuilles cueillis en octobre à Chevrelop. L'amygdonitrile-glucoside a été identifié par son pouvoir rotatoire α_D^{20} — 24°.

Fruits. — En octobre, des fruits mûrs pesant 0.22 contiennent 0.82 de S. R. initial auquel l'invertine en ajoute 0.09. L'émulsine forme 0.019 de HCN. Le rapport SR/HCN = 6.8 indique la présence exclusive de l'amygdonitrileglucoside.

A la fin de septembre, la pulpe des fruits ne contient pas d'amidon. Par contre, la recherche de la pectine a été positive (coagulation avec la pectase de Sureau).

Graines. — Chaque fruit renferme 2 graines pesant chacune 0.007. HCN y a été décelé par son odeur.

Recherche des diastases. — *Invertine.* — Trouvée dans les rameaux, feuilles, fruits et graines. Déviations observées après 24 h. à 33° :

Rameaux (février)	7°16'
Feuilles (février)	7°16'
Pulpe de fruits (oct.)	4°10'

Emulsine. — Le coefficient de distillation des feuilles, élevé en toute saison, traduit l'activité de l'émulsine.

Amylase. — Résultat nettement positif seulement dans les graines.

Pectase. — Trouvée dans les feuilles et dans le jus des fruits. 12 gr. de feuilles (septembre) broyées avec 35 cm³ d'eau donnent par expression un liquide épais qui, dans les conditions habituelles, coagule totalement en 24 h.

***C. microphylla* Wall. var. *thymifolia* Koehne**
(= *C. thymifolia* Baker).

Arbrisseau de 40 cm., touffu, compact, à feuilles très petites, à fleurs blanches solitaires, à fruits rouges très petits.

Rameaux et feuilles. — La méthode biochimique appliquée en mars et novembre donne par l'invertine 0.22 et 0.21 de S. R. L'émulsine libère 0.033 de HCN en mars, 0.031 en novembre : ces chiffres ne sont pas quantitatifs, la stabilisation se faisant avec hydrolyse. Les rapports SR/HCN, 9 et 17 indiquent des mélanges d'hétérosides. Le principe non cyanogénétique serait surtout abondant en novembre (tableau XXIII).

Extraction. — Effectuée sur 160 gr. de rameaux et feuilles prélevés en septembre à Saint-Mandé. La solution éthérée concentrée, laisse cristalliser des aiguilles pures d'amygdonitrileglucoside après 2 jours. Point de fusion + 148°. L'hétéroside restant dans l'extrait éthéré a été purifié par défécation plombique et identifié par son pouvoir rotatoire et son isomérisation.

Fruits. — Cueillis le 9 septembre, ils pèsent 0.06 et

TABLEAU XXIII.

	<i>C. microphylla</i>			<i>C. congesta</i>		<i>C. thymifolia</i>			<i>C. rotundifolia</i>		
	Rameaux et feuilles		Fruits	Rameaux et feuilles	Fruits	Rameaux et feuilles	Fruits	Rameaux et feuilles	Rameaux et feuilles	Fruits	
	23 juil.	3 oct.	17 oct.	3 oct.	3 oct.	28 mars	21 nov.	9 sept.	9 mai	21 juil.	2 sept.
α_1	— 21'	— 24'	— 1°	— 35'	— 20'	0	— 14'	— 52'	— 30'	— 25'	— 1°
α_i	— 51'	— 47'	— 4°8'	— 4°3'	— 32'	— 37'	— 33'	— 4°2'	— 54'	— 36'	— 1°13'
α_e	+ 1'	+ 1'	— 56'	— 10'	— 13'	0	+ 27'	— 28'	+ 7'	+ 12'	— 30'
SR ₁	0.45	0.48	0.67	0.49	0.82	0.35	0.37	0.72	0.49	0.21	0.45
SR _i	0.71	0.74	0.73	0.74	0.91	0.57	0.58	0.80	0.73	0.30	0.48
SR _e	1.14	1.05	0.82	1.20	4.04	0.87	1.11	1.04	1.20	0.74	0.73
$\Delta\alpha_i$	30'	23'	8'	28'	12'	37'	19'	10'	24'	11'	13'
Δ SR _i	0.26	0.26	0.06	0.25	0.09	0.22	0.21	0.08	0.24	0.09	0.03
I _i	520	678	—	535	—	356	663	—	600	—	—
$\Delta\alpha_e$	— 52'	48'	12'	53'	19'	37'	1°	34'	1°1'	48'	43'
Δ SR _e	0.43	0.31	0.09	0.46	0.13	0.30	0.53	0.24	0.47	0.44	0.25
I _e	496	387	—	520	410	486	530	423	462	550	348
HCN	0.053	0.034	0.013	0.039	0.019	0.033	0.031	0.023	0.050	0.044	0.033
SR/HCN	8.1	9.1	6.9	11.7	6.8	9.0	17	10.4	9.4	10	7.5

contiennent 0.72 de S. R. initial. L'invertine forme 0.08 de S. R. L'émulsine libre 0.023 de HCN et le rapport SR/HCN = 10.4 montre la présence prédominante de l'amygdonitrileglucoside.

***C. rotundifolia* Wall.**

(= *C. microphylla uva-ursi* Lindl.).

REHDER place le *C. rotundifolia* parmi les Orthopetalum à fruits rouges et feuilles glabres. SCHNEIDER le range avec les arbustes traînants des Chænopetalum. L'étude biochimique montre que cette dernière place lui convient beaucoup mieux.

Arbrisseau à *port dressé*, de 1 m. 20, à feuilles persistantes, orbiculaires, petites, à fleurs blanches solitaires, à fruits rouges.

Rameaux et feuilles. — Examinés en mai, au début de la floraison, les rameaux avec feuilles donnent par action de l'invertine 0.24 de S. R. (indice 600, donc saccharose). L'émulsine libre 0.050 de HCN. Le rapport SR/HCN = 9.4 indique un mélange d'hétérosides (tableau XXIII).

Un autre échantillon prélevé en juillet à Chevreteux donne des résultats plus concluants : 0.055 de HCN ; SR/HCN = 7.8 ; indice 511. La présence d'amygdonitrileglucoside est certaine.

Extraction. — Effectuée sur 360 gr. de rameaux avec feuilles cueillis en juillet. La liqueur éthérée laisse déposer l'hétéroside en nombreux flots cristallins. Ceux-ci, purifiés par une cristallisation dans l'ester acétique, ont pour pouvoir rotatoire $\alpha_D \neq -24^\circ$. Coloration rouge avec SO^4H^2 .

Fruits. — Examinés en juillet (fruits verts rougissants pesant 0.13) et en septembre (fruits rouges presque mûrs pesant 0.34). Leur S. R. initial augmente pendant la matu-

ration et passe de 0.21 à 0.45. L'invertine ne forme que 0.09 et 0.03 de S. R. L'émulsine libre en juillet 0.044 de HCN et en septembre 0.033. Les rapports SR/HCN, 10 et 7.5 font penser à l'amygdonitrileglucoside prédominant ou seul.

Extraction. — Effectuée sur 180 gr. de fruits prélevés à la fin de septembre à Chevreloup. La liqueur éthérée, concentrée, a laissé déposer après 12 h. de nombreuses aiguilles pures qui ont été identifiées par leur point de fusion $+ 145^{\circ}$ et leur pouvoir rotatoire $\neq -28^{\circ}$.

CONCLUSION. — Toutes les espèces de *Cotoneaster* renferment de l'acide cyanhydrique dans leurs rameaux (sauf s'ils sont âgés) et dans leurs feuilles (sauf en automne pour quelques feuilles caduques).

Dans les fleurs et les fruits, sa présence n'est pas aussi générale : les espèces qui en contiennent dans la pulpe de leurs fruits appartiennent presque toutes à la Section *Chænopetalum*. Parmi les *Orthopetalum* examinés, seul le *C. horizontalis* en a fourni une quantité dosable. D'ailleurs, les *Chænopetalum* présentent les espèces les plus riches en HCN ; les *Orthopetalum* groupent *généralement* les plus pauvres. La distinction biochimique entre les 2 sections ne peut pas être poussée plus loin ; les espèces de *Cotoneaster* les plus éloignées au point de vue anatomique ont entre elles moins de différence biochimique que deux pieds d'une même espèce ou deux stades similaires d'un même pied examiné à 1 ou 2 ans d'intervalle.

Toutes les graines doivent renfermer de l'acide cyanhydrique ; si notre recherche a été parfois négative, il faut en attribuer la cause au mauvais état de certaines amandes, partiellement desséchées — ou même à leur absence — dans les noyaux examinés.

Le S. R. initial des rameaux et feuilles est presque toujours inférieur à 1 %. Celui des fleurs, et surtout des pétales est supérieur à 1. Celui des fruits augmente au cours de la maturation mais atteint rarement 1.

Le S. R. formé par l'invertine provient dans la plupart

des cas d'une hydrolyse du saccharose. Celui-ci est toujours inférieur à 1 dans les rameaux et les feuilles (en général de 0.20 à 0.70). Dans les fruits, il est très faible et presque toujours inférieur à 0.10.

Dans toutes les espèces examinées, l'acide cyanhydrique est sous forme d'amygdonitrileglucoside ; cet hétéroside est souvent accompagné d'autres principes glucidiques qui demandent de nouvelles recherches. Ils provoquent une élévation du rapport SR/HCN et apparaissent plus nettement quand l'acide cyanhydrique diminue ou disparaît (*C. Simonsii*). Ils sont souvent plus abondants dans les feuilles en automne qu'au printemps.

La recherche des hétérosides flavoniques effectuée dans les feuilles jeunes de quelques espèces (*C. bacillaris*, *C. salicifolia*) a été négative.

La pectine a été trouvée dans les fruits de plusieurs espèces : elle est souvent peu abondante et il est probable que des réactions plus sensibles la décélèraient aussi dans les espèces où notre recherche a été négative.

Beaucoup de fruits *mûrs* donnent des solutions rouges virant au vert par les alcalis, d'où la présence probable de pigment anthocyanique. Tous les fruits noirs et un grand nombre de fruits rouges ont cette propriété : *C. horizontalis*, *divaricata*, *Zabeli*, *Dielsiana*, *acuminata*, *acutifolia*, *ambigua*, *nigra*, *hebephylla*, *Lindleyi*, *bacillaris*, *affinis*, *frigida*, *pannosa*, *salicifolia*, *Henryana*, *lactea*, *microphylla* et ses variétés, *buxifolia*, *rotundifolia*.

L'invertine et l'émulsine ont été trouvés dans tous les organes étudiés mais leur activité est très variable suivant la saison et les espèces. Le coefficient de distillation qui traduit la possibilité d'action de l'émulsine est élevé dans les feuilles, surtout au printemps, souvent plus faible dans les rameaux, toujours nul dans les fruits mûrs.

L'amylase existe dans toutes les graines, parfois dans la pulpe des fruits, mais sa recherche dans les autres organes, même dans les fleurs, donne des résultats incertains ou négatifs.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

A la liste des végétaux à acide cyanhydrique, nous ajoutons 33 plantes nouvelles, à savoir :

Prunus Davidiana, *P. Pissardi*, *P. myrobalana versicolor*, *P. tomentosa*, *P. pumila*, *P. pseudocerasus Sieboldi*, *P. laurocerasus camelliæfolia*.

Cydonia cathayensis.

Crataegus pyracantha.

Photinia glabra (Maxim.).

Amelanchier vulgaris genuina, *A. botryapium grandiflora*, *A. oligocarpa*, *A. oxyodon*.

Cotoneaster Nan-Shan, *C. Simonsii*, *C. divaricata*, *C. nimensis*, *C. Zabeli*, *C. Dielsiana*, *C. obscura*, *C. acuminata*, *C. acutifolia*, *C. ambigua*, *C. Lindleyi*, *C. hebeophylla*, *C. comptus*, *C. salicifolia*, *C. Henryana*, *C. glabrata*, *C. lactea*, *C. congesta*, *C. rotundifolia*.

L'étude biochimique des plantes à HCN peut être faussée à la base par la stabilisation qui ne détruit pas immédiatement les diastases et provoque une hydrolyse des hétérosides, surtout pour des organes jeunes.

Les hétérosides à HCN dérivés de l'acide phénylglycolique, très facilement isomérisables, peuvent être transformés au cours des opérations nécessaires à l'analyse et à l'extraction. Le chauffage prolongé, l'utilisation du carbonate de calcium favorisent beaucoup leur isomérisation.

L'analyse biochimique elle-même n'est pas à l'abri de toute critique pour son mode opératoire (erreurs sur les indices, action de la défécation sur les pouvoirs rotatoires),

comme pour le manque de spécificité de ses diastases agissant en milieu complexe.

A la méthode classique de BOURQUELOT, nous ajoutons l'utilisation du rapport $S. R./HCN$, qui permet de préciser ses résultats. Grâce à lui, nous avons caractérisé l'amygdonitrileglucoside — ou le prulaurasoside provenant de son isomérisation — dans la plupart des cas examinés, par exemple pour tous les organes du *Prunus laurocerasus*, pour la pulpe des fruits des *Cotoneaster*, les graines des *Stranvæsia*, etc...

Un nouveau procédé d'extraction par épuisement à l'éther d'un extrait incorporé au sable permet en outre de retirer, sans trop de difficultés, l'amygdonitrileglucoside des végétaux et éventuellement de le séparer de l'amygdaloside.

Nous avons extrait l'amygdonitrileglucoside cristallisé des espèces suivantes :

Prunus nana (racines, rameaux, feuilles) ; *P. Davidiana* (feuilles) ; *P. myrobalana versicolor* (rameaux) ; *P. triloba* (rameaux) ; *P. laurocerasus* type, var. *shippkænsis* et var. *camelliæfolia* (feuilles).

Cydonia vulgaris (feuilles) ; *C. japonica* (rameaux) ; *C. Maulei* (rameaux avec feuilles).

Pirus aucuparia (racines, rameaux, feuilles) ; *P. americana* (rameaux).

Amelanchier vulgaris genuina, *A. botryapium*, *A. oligocarpa*, *A. alnifolia* (rameaux).

Cotoneaster horizontalis (racines, rameaux) ; *C. divaricata* (rameaux avec feuilles) ; *C. integerrima* (rameaux) ; *C. Zabeli*, *C. Dielsiana*, *C. Francheti* (rameaux avec feuilles) ; *C. acuminata*, *C. acutifolia*, *C. melanocarpa*, *C. Lindleyi* (rameaux) ; *C. bacillaris* (rameaux, feuilles, fleurs, fruits) ; *C. affinis* (fruits) ; *C. frigida* (rameaux avec feuilles, fruits) ; *C. pannosa*, *C. salicifolia*, *C. Henryana* (fruits) ; *C. buxifolia*, *C. microphylla*, *C. congesta*, *C. thymifolia* (rameaux avec feuilles) ; *C. rotundifolia* (rameaux avec feuilles, fruits).

L'amygdonitrileglucoside peut donc se trouver dans les

racines, tiges, feuilles, fleurs, fruits et même dans les graines (*Stranvæsia*). La présence d'amygdaloside, soupçonnée dans quelques cas n'a jamais été démontrée ailleurs que dans les graines des *Prunus*.

L'acide cyanhydrique des Rosacées, Prunées et Pomacées est donc essentiellement sous forme d'amygdonitrileglucoside.

D'autres hétérosides ont été obtenus à l'état pur : le phlorizoside des écorces de *Malus spectabilis*, le picéoside des rameaux d'*Amelanchier vulgaris genuina*. La présence de principes hydrolysables par l'émulsine a été révélée par la méthode biochimique dans la plupart des plantes examinées. Citons notamment les rameaux des *Amelanchier* (picéoside ?), les rameaux et feuilles de *Nuttallia*, les feuilles de *Plagiospermum*, les organes végétatifs des *Cotoneaster* (*C. bacillaris*, *salicifolia*, *Simonsii*, etc...).

Des hétérosides flavoniques ont été extraits à l'état cristallisé des feuilles de *Prunus divaricata*, *P. brigantiaca*, *P. triloba*, *P. tomentosa*, *Nuttallia cerasiformis* (feuilles et fleurs), *Amelanchier botryapium* type et var. *grandiflora*. Deux d'entre eux ont fait l'objet d'une étude sommaire : ils appartiendraient au groupe du quercitroside mais n'ont pas été identifiés à des hétérosides connus. Nous les appelons *nuttallo-flavonololide* et *pruno-flavonololide*. Ce dernier existe à la fois dans le *Prunus triloba* et les *Amelanchier botryapium*. L'hétéroside de *P. tomentosa* fournit du quercétol par hydrolyse et diffère des précédents.

Le sucre réducteur des rameaux et des feuilles dépasse rarement 1 %. Il est toujours plus élevé dans les fleurs que dans les feuilles (*Prunus nana*, *P. pumila*, *P. pseudocerasus Sieboldi*, *P. laurocerasus*, *Malus spectabilis*, *Cydonia vulgaris*, *C. japonica*, *Mespilus germanica*, *Amelanchier botryapium*, *A. oligocarpa*, *A. alnifolia*, *Cotoneaster divaricata*, *C. melanocarpa*, *C. bacillaris*, *C. pannosa*, *C. salicifolia*). La richesse des tissus floraux en glucides solubles avait déjà été signalée dans d'autres plantes par plusieurs auteurs (M. R. COMBES) [25].

Dans tous les cas examinés, les pétales sont nettement plus riches que le reste de la fleur (*Prunus pseudocerasus*, *Malus spectabilis*, *Cydonia vulgaris*, *C. japonica*, *Mespilus germanica*).

Le S. R. formé par action de l'invertine ne dépasse guère 1.2 % dans les rameaux et les feuilles. Il est très faible dans les pétales, plus élevé dans le reste de la fleur, très faible dans les fruits (*Cratægus* exceptés).

Le S. R. initial augmente au cours de la maturation des fruits (*Cydonia vulgaris*, *C. cathayensis*, *Mespilus germanica*, *Stranvæsia Davidiana*, *Amelanchier botryapium*, *Cotoneaster horizontalis*, *C. Dielsiana*, *C. Francheti*, *C. acutifolia*, *C. pannosa*, *C. Henryana*, *C. lactea*, *C. rotundifolia*). Nous ne pouvons déduire aucune règle générale de ses variations dans les rameaux et les feuilles ; une diminution a parfois été constatée au milieu de l'été.

L'amidon est très abondant dans les graines de *Raphiolepis japonica*. Il diminue au cours de la maturation des fruits de *Mespilus germanica* et *Cratægus Crus-Galli*. Les autres fruits n'ont pas été examinés à ce point de vue.

La pectine a été trouvée dans les feuilles (pétioles et limbes) de quelques *Prunus* et surtout dans les fruits de *Stranvæsia Davidiana* et *S. undulata*, d'*Amelanchier alnifolia*, de *Cotoneaster Zabeli*, *C. Dielsiana*, *C. Francheti*, *C. Lindleyi*, *C. salicifolia*, *C. congesta*. La présence de pectine était déjà connue dans les fruits de *Mespilus germanica*, *Eriobotrya japonica*, *Cydonia vulgaris* et des Prunier, Pêcher, Abricotier, Poirier et Pommier.

Les variations de l'acide cyanhydrique au cours de la végétation sont sous la dépendance de causes complexes qu'il est difficile de démêler. En général, la teneur en HCN exprimée pour 100 gr. de rameaux ou de feuilles diminue du printemps à l'automne mais ce principe n'est pas absolu. Si la teneur est exprimée pour 100 organes, le maximum a souvent lieu vers le milieu de l'été, mais ici encore les exceptions sont nombreuses. Les organes prélevés sur

des arbustes jeunes en contiennent plus que les organes similaires d'arbustes âgés.

Remarquons l'apparition précoce de HCN dans les bourgeons qui s'ouvrent. L'amygdonitrileglucoside précède toujours les autres hétérosides et il a une telle instabilité au printemps, dans un milieu riche en diastases, que nous ne saurions conclure à la présence ou à l'absence de HCN libre.

Quelques-unes de nos expériences confirment l'hypothèse de TREUB. L'acide cyanhydrique plus abondant dans les nervures que dans les limbes, au printemps (*Prunus*, *Cydonia*, *Amelanchier*) ou à la chute des feuilles (*Prunus Davidiana*), s'explique par le transport de ce premier élément azoté le long des éléments libériens. La présence de HCN dans les tiges de *Prunus brigantia*, *P. triloba*, *P. tomentosa*, *P. pumila*, alors que les feuilles en sont dépourvues, montrerait son utilisation immédiate dans ces dernières. La diminution de HCN dans des feuilles immergées (*Prunus nana*, *P. Davidiana*) — ou pendant la dessiccation — serait due à son « utilisation » par des tissus incapables de poursuivre leur cyanogénèse. L'interprétation de ces résultats serait plus malaisée en considérant HCN comme un produit de désassimilation.

L'invertine existe dans tous les organes examinés, mais à des degrés très divers. Les fleurs sont particulièrement actives ; les feuilles le sont surtout au printemps ; l'activité des rameaux est variable ; celle des fruits est parfois nulle (pulpe des *Cydonia*), parfois très nette (*Cotoneaster*).

L'émulsine existe dans tous les organes, même en l'absence de HCN (*Plagiospermum*, *Mespilus*). Elle hydrolyse plus facilement l'amygdonitrileglucoside que l'amygdaloside.

L'amylase a été trouvée surtout dans les fleurs (*Prunus Pissardi*, *P. pseudocerasus*), parfois dans les feuilles (*Nuttallia*, *Plagiospermum*). La présence d'amylase est douteuse dans les feuilles et fleurs des *Cotoneaster*, mais très nette dans leurs graines.

La pectase avait été signalée dans une trentaine de végé-

taux, en particulier dans la carotte et la betterave, les feuilles de tabac, de trèfle et de luzerne, le blé et l'orge. Nous avons trouvé cette diastase dans presque toutes les feuilles examinées, dans des fleurs (*Prunus pseudocerasus*, *Cydonia vulgaris*, *C. japonica*, *Pirus aucuparia*), des fruits (*Pirus aucuparia*, *Cratægus*, *Stranvæsia*, *Cotoneaster*) et des graines (*Prunus pumila*). Des méthodes plus sensibles permettraient sans doute de la déceler dans beaucoup d'autres cas et nous sommes persuadés, comme M. G. BERTRAND et MALLÈVRE [4] que la pectase est aussi largement répandue dans les végétaux que l'invertine et l'émulsine.

Si les mêmes hétérosides et diastases se retrouvent dans de nombreuses plantes, chacune d'elles présente cependant un chimisme particulier ; on peut même distinguer des chimismes d'espèces, de genres, de familles. Nous avons cherché si la biochimie confirme les affinités systématiques chez les Rosacées étudiées.

Hétérogènes par leurs caractères anatomiques, les Prunées et Pomacées le sont aussi par leur étude cyanogénétique. Nous trouvons parmi elles des espèces exemptes de HCN (*Plagiospermum sinense*, *Mespilus germanica*, *Cratægus*, *Raphiolepis japonica*), des espèces dans lesquelles l'acide cyanhydrique est uniquement localisé dans la graine (*Malus*, *Eriobotrya japonica*, *Cratægus pyracantha*), d'autres qui en présentent aussi dans leurs organes végétatifs (*Prunus*, *Nuttallia*, *Cydonia*, *Sorbus*, *Photinia*, *Stranvæsia*, *Amelanchier*, *Cotoneaster*). Parmi ces dernières, nous pouvons distinguer les espèces dont la pulpe des fruits est cyanhydrique (*Prunus laurocerasus*, *Pirus arbutifolia*, *Stranvæsia*, *Amelanchier*, *Cotoneaster Chænopetalum*) et celles dont la pulpe ne l'est pas (certains *Prunus*, *Cydonia*, *Pirus aucuparia*, *Cotoneaster Orthopetalum*).

Il est curieux de constater que pour les *Cotoneaster*, la classification de KOEHNE basée sur l'anatomie des pétales correspond à une différence cyanogénétique.

Par contre, les Prunées et Pomacées ne présentent pas de différence biochimique sensible. Le *Prunus laurocerasus*

et le *Photinia serrulata* sont sûrement plus proches l'un de l'autre que certaines Prunées entre elles (*Prunus Davidiana* et *Plagiospermum sinense*) ou certaines Pomacées entre elles (*Raphiolepis japonica* et les *Amelanchier* par exemple).

Dans un même genre, des espèces analogues au point de vue anatomique ont aussi une similitude biochimique. Le *Pirus communis* et le *Pyronia* se rapprochent par leur arbutoside présumé, les *Cydonia* par les analogies de leurs fruits, les *Mespilus* et *Cratægus* par l'absence de HCN et d'hétérosides hydrolysables par l'émulsine dans leurs organes végétatifs, les *Cratægus* par leurs fruits riches en pectine, pectase et saccharose, les *Stranvæsia* par leurs fruits à mucilage, les *Amelanchier* par leur picéoside, les *Cotoneaster* par la présence générale d'acide cyanhydrique.

Le genre *Pirus* qui a été partagé en plusieurs sections (*Eu-Pirus*, Sorbiers, Alisiers, *Heteromeles*) présente cette même différenciation au point de vue chimique. L'analyse confirme donc la nécessité de cette répartition systématique. Elle justifie également les subdivisions du genre *Prunus* (*Eu-Prunus*, *Amygdalus*, *Armeniaca*, *Cerasus*) (voir p. 119).

Nous avons pu déterminer les affinités d'espèces dont la position systématique est discutée par les auteurs : le *Cotoneaster angustifolia* est un *Cratægus*, non un *Cotoneaster* ; le *C. rotundifolia* est un *Chænopetalum*, non un *Orthopetalum*.

Une étude cyanogénétique exclusive ne constitue pas un caractère suffisant pour établir une classification biochimique : sa variabilité est trop grande ; elle rapproche parfois des espèces ou genres éloignés sans confirmer l'analogie de plantes très voisines. Il faut donc avoir recours à l'étude de multiples caractères (glucides, diastases, etc...) pour établir une biochimie comparée sur des bases plus certaines.

BIBLIOGRAPHIE

1. BERTRAND (G.). — Compt. Rend., 1906, **143**, 832.
2. BERTRAND. — Bull. Soc. Chim., 1906, **35**, 1285-1299.
3. BERTRAND et MALLÈVRE (A.). — Compt. Rend., 1895, **120**, 110.
4. BERTRAND et MALLÈVRE. — Compt. Rend., 1895, **121**, 727.
5. BERTRAND et WEISWEILLER (G.). — Compt. Rend., 1908, **147**, 252 ; 1910, **151**, 884.
6. BOHM. — Gibb. Ann., 1803, **13**, 503.
7. BORNTAEGER (A.). — Z. Unters. Nahrungs Genuss., 1902, **5**, 151.
8. BOUCHARDAT. — Répert. Pharm., août 1848.
9. BOUGAREL (C.). — Thèse Paris, 1877.
10. BOUILLOT (J.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1923, **5**, 268.
11. BOURQUELOT (E.). — Bull. Soc. Mycol. de France, 1894, **10**.
12. BOURQUELOT. — Compt. Rend., 1899, **128**, 1241.
13. BOURQUELOT. — Journ. Pharm. Chim., 1901, **14**, 481 ; 1906, **23**, 369 ; 1910, **2**, 241 ; Compt. Rend., 1920, **171**, 423.
14. BOURQUELOT et DANJOU (E.). — Journ. Pharm. Chim., 1905 (6), **22**, 154, 210, 219, 385 ; Compt. Rend., 1905, **141**, 598.
15. BOURQUELOT et FICHTENHOLZ (A.). — Journ. Pharm. Chim., 1911 (7), **3**, 5 ; Compt. Rend., 1911, **153**, 468.
16. BOURQUELOT et HÉRISSEY (H.). — Journ. Pharm. Chim., 1907 (6), **26**, 5-13.
17. BRIDEL (M.), CHARAUX (C.) et RABATÉ (J.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1928, **10** ; Compt. Rend., 1928, **187**, 56.
18. BRIDEL et DESMAREST (M.). — Compt. Rend., 1927, **185**, 1514.
19. BRUNSWIK (H.). — Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wissensch. ; S.-Ber. Wiener Acad. Math. Naturw. Kl. Abt., I, **130**, n° 10, 1921, 410.

20. BRUNSWIK. — Oesterreichische botanische zeitschrift, 1923, **72**, 58.
21. CALDWELL (R. J.) et COURTAULD (S. L.). — J. Chem. Soc., 1907, **91**, 673 ; Proc. Roy. Soc., 1907, **79**, 350.
22. CHARAUX (C.). — Bull. Soc. Chim. Biol. 1924, **6**, 641.
23. CHARAUX. — Bull. Soc. Chim. Biol., 1926, **8**, 711.
24. COLLOT (A.-M.). — Volume Tricentenaire Museum, 1935.
25. COMBES (R.). — Compt. Rend. des séances, Société de Biologie, 1938, **127**, n° 3.
26. CORMIER (M.). — Compt. Rend., 1935, **200**, 2031.
27. DAKIN (H. D.). — J. Chem. Soc., 1904, **85**, 1512.
28. DENIGÈS (G.). — Précis de Chimie analytique, t. I, p. 618.
29. DUNSTAN (W. R.) et HENRY (T. A.). — Proc. Roy. Soc., 1900, **67**, 224 ; 1901, **68**, 374 ; Chem. News, 1900, **81**, 301 ; 1901, **84**, 26.
30. DUNSTAN et HENRY. — Proc. Roy. Soc., 1902, **70**, 153 ; Chem. News, 1902, **85**, 301.
31. DUNSTAN et HENRY. — Proc. Roy. Soc., 1904, **72**, 285.
32. DUNSTAN, HENRY et AULD (S. J. M.). — Proc. Roy. Soc., 1906, **78**, 145, 152.
33. EASTERFIELD (T. H.) et ASTON (B. G.). — Proc. Chem. Soc., 1903, **19**, 191.
34. FINNEMORE (H.) et COOPER (J. M.). — J. Proc. R. Soc. N.-S. Wales, 1936, **70**, 175-82.
35. FINNEMORE et COOPER. — J. Soc. Chem. Industry, 1938, **57**, 163-169.
36. FINNEMORE et COX (C. B.). — J. Proc. R. Soc. N.-S. Wales, 1930, **62**, 369.
37. FINNEMORE et COX. — J. Proc. R. Soc. N.-S. Wales, 1930, **63**, 172.
38. FINNEMORE, REICHARD (S. K.) et LARGE (D. K.). — J. Proc. R. Soc. N.-S. Wales, 1936, **69**, 209-14.
39. FINNEMORE, REICHARD et LARGE. — J. Proc. R. Soc. N.-S. Wales, 1936, **70**, 257-64.
40. FISCHER (E.). — Ber. Chem. Gess., 1895, **28**, 1508-1511.
41. FOSSE (R.). — Compt. Rend., 1921, **173**, 1370.
42. FREMY (E.). — Ann. Chim. Phys., 1848, **24**, 56.
43. GORTER (M. K.). — Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 1912 (3), **31**, 264.
44. GRESHOFF (W.). — Bull. Sciences Pharmacol., 1906, **13**, 589.
45. GRESHOFF. — Archiv. d. Pharm., 1906, **244**, 397 et 665.
46. GUIGNARD (L.). — Compt. Rend., 1905, **141**, 637.

47. GUIGNARD. — Compt. Rend., 1906, **143**, 451.
48. GUIGNARD. — Bull. Sciences Pharmacol., 1906, **13**, 129, 193, 337 et 401.
49. GUIGNARD. — Compt. Rend., 1907, **145**, 1376.
50. HENRY (T. A.) et AULD (S. J. M.). — Chem. Ind. Journ., 1908, **27**, 428.
51. HÉRISSEY (H.). — Compt. Rend., 1905, **141**, 959.
52. HÉRISSEY. — Journ. Pharm. Chim., 1906 (6), **23**, 60.
53. HÉRISSEY. — Journ. Pharm. Chim., 1906, **24**, 350.
54. HÉRISSEY. — Journ. Pharm. Chim., 1906, **24**, 537.
55. HÉRISSEY. — Journ. Pharm. Chim., 1907, **26**, 194 et 198.
56. HÉRISSEY. — Journ. Pharm. Chim., 1912 (7), **5**, 574.
57. HÉRISSEY et CHALMETA (A.). — Journ. Pharm. Chim., 1928 (8), **8**, 393-406.
58. HOTTER. — Z. Landw. Vers. Oesterr., 1906, **9**, 747.
59. JAVILLIER (M.). — Journ. Pharm. Chim., 1899, **9**, 6, 163 et 513.
60. JORISSEN (A.) et HAIRS (E.). — Bull. Acad. R. Belgique, 1891, 3^e Série, **21**, N^o 5, 529 ; Journ. Pharm. d'Anvers, août 1891, **47**.
61. KARIYONE (T.) et MATSUSHIMA (C.). — J. Pharm. Soc. Japan, 1924, N^o 514, 1061.
62. KOCHS. — Ber. Gärtnerlehranst. Dahlem., 1913, 84.
63. KRIEBLE (V. K.). — J. Amer. Chem. Soc., 1912, **34**, 716.
64. LEHMANN (E.). — Pharm. Zeitsch. für Russland, 1874, **13**, 33 et 65 ; 1885, **24**, 353.
65. LEPAGE. — Journ. de Pharm., 1849 (3), **15**, 274.
66. LIEBIG (F.) et WOEHLE (J.). — Ann. der Pharm., 1837, **22**, 1-24.
67. LUTZ (L.). — Bull. Soc. Bot., 1897, **44**, 263 ; Répert. de Pharm., 1897 (3), **9**, 312.
68. MORIGGIA et OSSI. — Atti. Accad. Lincei, 1875.
69. NICLOUX (M.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1931, **13**, 863.
70. POWER (F. B.) et LEES. — J. Chem. Soc., 1905, **87**, 349.
71. POWER et MOORE (C. W.). — J. Chem. Soc., 1909, **95**, 243-61.
72. PROCTER (W.). — Amer. Journ. of Pharm., 1838, 197.
73. RABATÉ (J.). — Bull. Soc. Chim. Biol., 1933, **15**, 385.
74. RABATÉ. — Thèse Paris, 1934.
75. RAVENNA (C.) et BOSINELLI (G.). — Atti. Accad. Lincei, 1912, **21**, 286, 355.
76. RAVENNA et TONEGUTTI (M.). — Atti. Accad. Lincei, 1910, **19**, 19-25.

77. RIMINGTON (C.). — Onderstepoort. J. Vet. Sci., 1935, **5**, 445-64.
78. ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD. — Ann. Chim. Phys., 1830 (2), **44**, 352.
79. ROCHLEDER. — Zeitsch. für Chem., 1867, 237.
80. ROSENTHALER (L.). — Arch. Pharm., 1912, **250**, 298.
81. ROSENTHALER. — Arch. Pharm., 1913, **251**, 56-80-85.
82. ROSENTHALER. — Schw. Apoth. Ztg., 1919, **57**, 571.
83. ROSENTHALER. — Schw. Apoth. Ztg., 1920, **58**, 17.
84. ROSENTHALER. — Schw. Apoth. Ztg., 1922, **60**, 234.
85. ROSENTHALER. — Schw. Apoth. Ztg., 1922, **60**, 477-522.
86. ROSENTHALER. — Arch. Pharm., 1925, **263**, 561-566.
87. ROSENTHALER. — Pharmaceutica Acta Helvetiae, 1926, **1**, 167.
88. ROSENTHALER. — Ph. Act. Helv., 1928, **3**, 31.
89. ROSENTHALER. — Ph. Act. Helv., 1929, **4**, 196.
90. SMITH (I. A.). — Ber., 1931, **64**, 1115-1123 ; 1934, **67 B**, 1307-1317.
91. SOSA (A.). — Thèse Paris, 1939.
92. STEYN (D. G.) et RIMINGTON (C.). — Onderstepoort. J. Vet. Sci., 1935, **4**, 51-63.
93. STOCKMANN. — Tr. N. J., **14**, 1, 240.
94. TREUB. — Ann. du Jardin Bot. de Buitenzorg, 1896, **13**, 1 ; 1907 (2), **6**, 79 ; 1910 (2), **8**, 85.
95. WESTER. — Pharm. Week., 1914, **51**, 205.
96. WICKE (W.). — Ann. Chem. u. Pharm., 1851, **79**, 79 ; 1852, **81**, 243.
97. WINCKLER. — Büchn. Repert. Pharm., 1839, **15**, 1.
98. ZEMPLÉN. — Ber., 1924, **57 B**, 698.
-

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	5
Historique de la cyanogénèse chez les plantes.....	7
Les plantes à HCN.....	7
Les hétérosides cyanogénétiques.....	10

I. Méthodes générales.

Traitement du matériel d'étude.....	17
Stabilisation.....	18
Epuisement.....	25
Méthode biochimique.....	29
Recherche et dosage de l'acide cyanhydrique.....	40
Méthodes d'extraction.....	44
A partir de la plante sèche.....	44
A partir de la plante fraîche.....	44
Recherche des diastases.....	49
Recherche de la pectine.....	54
Sur la dessiccation des plantes à acide cyanhydrique.....	56

II, Sur la chimie des hétérosides dérivés de l'acide phénylglycolique.

Amygdaloside	61
Amygdonitrileglucoside.....	70
Sambunigroside.....	72

III. Etude biochimique de quelques Rosacées.

I. Prunées.

<i>Prunus nana</i>	75
— <i>Davidiana</i>	80
— <i>cerasifera</i>	82

<i>Prunus cerasifera</i> Pissardi	84
— <i>Myrobalana versicolor</i>	87
— <i>divaricata</i>	89
— <i>brigantiaca</i>	89
— <i>triloba</i>	90
— <i>tomentosa</i>	96
— <i>pumila</i>	99
— <i>pseudo-cerasus</i>	103
— <i>laurocerasus</i>	104
— — <i>shipkænsis</i>	109
— — <i>camelliæfolia</i>	111
<i>Nuttallia cerasiformis</i>	111
<i>Plagiospermum sinense</i>	118

II. Pomacées.

<i>Malus spectabilis</i>	121
<i>Pirus communis</i>	121
<i>Cydonia vulgaris</i>	122
— <i>cathayensis</i>	126
— <i>japonica</i>	129
— <i>Maulei</i>	133
<i>Pyro-Cydonia Winkleri</i>	133
— <i>Danieli</i>	135
<i>Pyronia Veitchii luxemburgiana</i>	135
<i>Mespilus germanica</i>	136
<i>Eriobotrya japonica</i>	139
<i>Cratægus oxyacantha</i>	140
— <i>Crus-Galli</i>	141
— <i>submollis</i>	143
— <i>tanacetifolia</i>	144
— <i>pyracantha</i>	146
— <i>angustifolia</i>	147
<i>Osteomeles anthyllidifolia</i>	147
<i>Cratægo-Mespilus</i>	148
<i>Pirus aucuparia</i>	149
— <i>americana</i>	151
— <i>terminalis</i>	152
— <i>arbutifolia</i>	152
<i>Photinia serrulata</i>	153
— <i>glabra</i>	155
<i>Stranvæsia Davidiana</i>	155
— — <i>undulata</i>	158

<i>Raphiolepis japonica</i>	160
<i>Amelanchier vulgaris genuina</i>	161
— <i>botryapium</i>	164
— — <i>grandiflora</i>	167
— <i>oligocarpa</i>	169
— <i>oxyodon</i>	169
— <i>alnifolia</i>	170
 <i>Cotoneaster</i>	 172

I. ORTHOPETALUM.

1. Fruits rouges.

<i>Cotoneaster horizontalis</i>	173
— <i>adpressa</i>	174
— <i>Nan-Shan</i>	176
— <i>Simonsii</i>	176
— <i>divaricata</i>	176
— <i>nitens</i>	178
— <i>integerrima</i>	178
— <i>bullata</i>	180
— <i>Zabeli</i>	180
— <i>Dielsiana</i>	181
— <i>Francheti</i>	182
— <i>obscura</i>	184
— <i>acuminata</i>	184

2. Fruits noirs.

— <i>acutifolia</i>	186
— <i>ambigua</i>	186
— <i>melanocarpa</i>	188

II. CHÆNOPETALUM.

1. Arbustes à port dressé.

<i>Cotoneaster multiflora</i>	189
— <i>racemiflora nummularia</i>	190
— <i>Lindleyi</i>	190
— <i>hebephylla</i>	194
— <i>bacillaris</i>	194
— <i>affinis</i>	199
— <i>comptus</i>	201
— <i>frigida</i>	202

<i>Cotoneaster pannosa</i>	202
— <i>salicifolia floccosa</i>	204
— <i>Henryana</i>	209
— <i>glabrata</i>	209
— <i>lactea</i>	210

2. Arbustes trainants.

— <i>buxifolia</i>	212
— <i>microphylla</i>	213
— — <i>glacialis</i>	214
— — <i>thymifolia</i>	215
— <i>rotundifolia</i>	217
Conclusions générales	220
Bibliographie	227

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

La spécificité des Diastases.

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} avril 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
chargé des fonctions
de Recteur de l'Académie de Paris,

CH. MAURAIN.

